

Über die Reaktivität von Betonzusatzstoffen -Ein versuchsbasiertes Hydratationsmodell-

**Dem Fachbereich für Bau- und
Umweltingenieurwissenschaften der Technischen
Universität Darmstadt**

**zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
vorgelegte**

Dissertation

von

Dipl.-Wirtsch.-Ing. Frank Röser

Geboren am 01.12.1980 in Darmstadt

**D 17
Darmstadt 2018**

Referent: Prof. Dr. ir. Eduardus A.B. Koenders

Korreferent: Prof. Dr. Susanne Lackner

Eingereicht am: 04.04.2018

Verteidigung am: 21.06.2018

Röser, Frank : Über die Reaktivität von Betonzusatzstoffen
-Ein versuchsbasiertes Hydratationsmodell-

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018

Tag der mündlichen Prüfung: 21.06.2018

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

MEIN DANK

An erster Stelle geht mein Dank an Professor Dr. ir. Eduardus A.B. Koenders. Explizit sei an dieser Stelle erwähnt, dass dies nicht nur begründet durch Tradition beziehungsweise aus Höflichkeit geschieht. Seine Kreativität und seine Erfahrung im Bereich der Mikrostrukturanalyse sowie deren Modellierung haben mir eine neue Sichtweise auf meine Forschungstätigkeiten im Bereich der Betonzusatzstoffe ermöglicht. Während der gesamten Entstehung dieser Arbeit waren weder seine Tür noch sein Ohr jemals verschlossen, um ein anregendes Gespräch oder die zielführende Kommentierung meiner Arbeiten zu verhindern. Ich bin dankbar für einen Doktorvater, der diese Bezeichnung tatsächlich und vollumfänglich verdient.

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet und späteren Institut für Werkstoffe im Bauwesen des Fachbereichs für Bau- und Umweltingenieurwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt. In dieser Zeit durfte ich viel Dynamik miterleben, welche insbesondere durch den Wechsel von Herrn Prof. Dr.-Ing. Harald Garrecht an die Universität Stuttgart entstand. Diesem möchte ich hier ebenfalls meinen Dank aussprechen, in meiner Studien- und Diplomarbeit das Potenzial erkannt zu haben, um mir den Einstieg in eine wissenschaftliche Laufbahn zu ermöglichen und diese bis zu seinem Wechsel zu prägen.

Die fast dreijährige Vakanz der Fachgebietsleitung brachte für mich persönlich viele Veränderungen mit sich. So übertrugen mir der Fachbereich und dessen Dekan Prof. Dr.-Ing. Uwe Rüppel für vier Lehrveranstaltungen den Lehrauftrag, inklusive einer Prüfungsberechtigung. Ein solch entgegengebrachtes Vertrauen ist sicherlich keine Selbstverständlichkeit und erfüllt mich noch immer mit Stolz. Diese Zeit hat mich geprägt und aufgrund der mehr als intensiven Auseinandersetzung mit der Thematik entscheidend zur Qualität dieser Arbeit beigetragen.

Der Korreferentin Frau Prof. Dr. Susann Lackner und den weiteren Prüfern danke ich für die kritische Durchsicht meiner Arbeit und ihren Anregungen, welche sehr geholfen haben, um die vorliegende Arbeit zu finalisieren.

Kollegen gibt es in einem Leben recht viele, Freunde nur wenige. Dr.-Ing. Albrecht Gilka-Bötzow, du bist in den letzten Jahren beides für mich gewesen. Trotz unserer oft unterschiedlichen Ansichten, danke ich dir für deine Motivation nicht aufzugeben und die Promotion zu beenden. Deine Meinung zu allen Dingen, ob nachgefragt oder nicht, hat mir immer sehr geholfen.

In keiner Danksagung sollte unsere „Institutsmutti“ Aysen Cevik fehlen. Ich möchte mich an dieser Stelle nicht nur für die unzähligen Kaffee und die Ablenkung, wenn das Schreiben mal nicht voran ging, bedanken, sondern ganz allgemein für deine Anwesenheit am Institut. Durch deine Fröhlichkeit, deinen Humor und deine Organisation haben wir alle mehr Freude an der Arbeit.

Dr. Chem.-Ing. Neven Ukrainczyk, du bist in der relativ kurzen gemeinsamen Zeit ein ganz besonderer Kollege für mich geworden. Dein unglaubliches Fachwissen und die gleichzeitige Freude am Teilen dessen, ist in meinen Augen etwas ganz Besonderes. Deine Hingabe und Leidenschaft für die Forschung zu beobachten, waren ein großer Antrieb für mich.

In meiner Zeit am Institut habe ich viele studentische Abschlussarbeiten betreuen dürfen, was mir immer große Freude bereitet hat. Besonders hervorheben möchte ich jedoch die von Kira Weise verfasste Thesis über die Reaktivität von Hüttensand, welche von außergewöhnlicher Qualität gewesen ist. Die fachlichen Diskussionen über mein Modell, während unserer gemeinsamen Zeit am Institut, haben sehr zur Ausgewogenheit dieser Arbeit beigetragen. Im englischsprachigen würde man wohl von „serendipity“ sprechen, dass du dich damals dazu entschieden hast, deine Abschlussarbeit bei mir zu schreiben. Vielen Dank, Kira.

Danke an meine langjährigen Hiwis Robin und Ashkan. Eure Verlässlichkeit und euer Einsatz, selbst bei wochenlangen Betonierarbeiten oder Nachtschichten der TGA Messungen, werden mir immer in positiver Erinnerung bleiben, wenn ich an die Zeit zurück denke, in welcher diese Arbeit entstand. Die finale Versuchsreihe war sehr umfangreich und arbeitsintensiv. Ich bedanke mich bei Yvette Schales, Hellen Stelter und Lukas Möller für die Hilfe bei den Versuchen und deren Durchführung. Ohne Eure Mitarbeit wäre die Arbeitsmenge nicht zu bewältigen gewesen.

An letzter Stelle, wenn auch keineswegs mit diesem Stellenwert, möchte ich meiner Familie danken. Danke an meine Eltern, ohne die ich schließlich gar nicht hier wäre. Danke für die langjährige Unterstützung und insbesondere meinem Vater dafür, dass er mich in meinem Handeln nie ausgebremst, sondern gefördert hat und mich zu keinem Zeitpunkt in die Unternehmensnachfolge drängte.

Liebe Theresa, danke für deine Liebe, Unterstützung und Motivation. Ebenfalls danke, dass du die vielen Stunden und Tage auf meine Anwesenheit Zuhause verzichtet hast, ohne mir das je zum Vorwurf zu machen. Du hast dich wunderbar um unsere kleine Katharina Frieda gekümmert, so war mir der Rücken frei und ich in der Lage, die Promotionsarbeit zu beenden. Ohne dich wäre es nicht möglich gewesen.

Frank Röser

Darmstadt, April 2018

KURZZUSAMMENFASSUNG

Werkstoffwissenschaftlich betrachtet, ist in der Betontechnologie des Bauwesens seit Jahren eine stetig steigende Komplexität festzustellen. Dies ist unter anderem auf den zur Regelmäßigkeit gewordenen Einsatz von Betonzusatzstoffen als Zementersatz zurückzuführen. Das Grundlagenverständnis bei der praktischen Anwendung dieser Zusatzstoffe ist jedoch nicht in gleichem Maße angestiegen, wie es ihr andauernd wachsendes Verbrauchsvolumen vermuten lässt. Normative Restriktionen ermöglichen ihre Verwendung lediglich in einem begrenzten Maße oder in Form von Kompositzementen beziehungsweise in Compounds. Eine Erläuterung dieser Regularien mit Hilfe von stöchiometrischen Reaktionsmechanismen oder damit einhergehender Ausbildung der Mikrostruktur bleibt oftmals leider aus. Zielsetzung der vorliegenden Forschungsarbeit ist es, einen Beitrag für die differenzierte Betrachtung, Bewertung und Beurteilung der Reaktivität von Betonzusatzstoffen zu leisten. Dieses Vorgehen soll das Verständnis über die Relation zwischen Rohstoffzusammensetzung und entstehenden Werkstoffeigenschaften verbessern.

Die vorliegende Dissertationsschrift betrachtet das Reaktionsverhalten von bereits in der Praxis etablierten und neuartigen Betonzusatzstoffen in zementösen Systemen. Das notwendige Grundlagenverständnis über die Reaktivität von Zement sowie den untersuchten Zusatzstoffen erfolgt mit Hilfe internationaler Fachliteratur. Existierende Vorhersagemodelle zur Quantifizierung reaktiver Größen sowie Ansätze zur Schematisierung der Reaktionsmechanismen von Zusatzstoffen werden erläutert und von der eigenen Forschungshypothese abgegrenzt. Ein selbst entwickeltes Hydratationsmodell beschreibt eine Möglichkeit zur effizienten, versuchsbasierten Vorhersage von charakteristischen Materialkennwerten sowie einer ressourcenschonenden Bewertungsmöglichkeit von Rohstoffalternativen auf deren Reaktionspotenzial. Verdeutlicht wird dadurch der Bezug zwischen der Reaktivität von Betonzusatzstoffen und den damit verbundenen Chancen für die daueraktuellen Themen der Rohstoffknappheit und der CO₂-Emissionsreduzierung.

Das Versuchsprogramm hat zum Ziel, einen methodischen Lösungsansatz für wissenschaftliche Fragestellungen zu finden. Die durchgeführte Versuchsreihe wird ausführlich in Wort und Bild dieser Arbeit dargestellt. Sie ermöglicht eine gegenüberstellende Betrachtung des gesamten Spektrums gängiger Reaktionsverhalten. Von inerten oder leicht reaktiven Füllstoffen über Puzzolane bis hin zu den in der Literatur als latent hydraulisch bezeichneten Betonzusatzstoffen. Die Analyse variierender Zusatzstoffgehalte in zementösen Systemen erfolgt in unterschiedlichen Reaktionsstadien. Dies führt zur Verifizierung der Forschungshypothese, Betonzusatzstoffe anhand ihrer Reaktivität nicht nur charakterisieren zu können, sondern abzuleiten, dass eine Prognose über Phasenausbildung und Materialkennwerte mittels mikrostrukturanalytischen Untersuchungsmethoden möglich ist.

Den Abschluss dieser Arbeit bildet die Ergebnisdiskussion und Validierung im Zusammenhang mit weiterführendem Forschungsbedarf.

ABSTRACT

In recent years, the behaviour of supplementary cementitious materials (SCMs), used as cement replacements in concrete for civil engineering solutions, continuously increased in its complexity. Among other things, this is due to the employment of upcoming innovative and/or ecological concrete additives as a replacement of cement. To this extend, the fundamental understanding of the theoretical principles that drive these additives to react with cement have not been fully understood, leading a knowledge gap in the correct and optimum usage of it in a cementitious system. Normative restrictions permit their use only to a limited extent or allow them in composite cements or in cementitious blends, respectively. Very often, a clear explanation of a correct usage by means of stoichiometric reaction mechanism or its associated impact on the microstructural development is not provided. Therefore, aim of this study is to emphasis the impact the reactivity of SCMs have on the chemo-mechanical properties concrete mixtures.

An introductory investigation on the initial reactivity of SCMs reveals their potential on the one hand, and addresses a link to the scarcity of various reactive raw materials on the other.

In this dissertation, possible alternative approaches to the application of various amounts of SCMs, and their interplay in cementitious systems is provided. Resulting strategies for achieving characteristic concrete parameters more efficiently or testing resource-saving alternatives on their suitability are addressed. An evaluation of the international literature on reaction-kinetic as well as on analytical instruments, tools for the systemization, prediction models for the quantification of reactive parameters, are discussed. The reason for this in-depth study on the chemical processes associated with cement hydration is its enormous importance for understanding the common theories in this field, as explained by the following.

An extended experimental programme was developed with the aim to find an methodical solution for the behaviour of SCMs in a cementitious system. Therefore, a series of experiments are described in detail, by its chemical nature and mix design. The selection of tested SCMs allowed exploiting the comparative performance of a broad range of reactive materials. Starting with inert and/or slightly reactive fillers and pozzolans to SCMs commonly described in literature as latent hydraulic. A combination of thermal analysis and micro-structural methods on different amounts of SCMs in cementitious systems is applied to different stages of the reaction process. This enabled a thorough validation of a self-established research hypothesis, which is to characterise SCMs by means of their reactivity, to predict their performance at different stages of reaction, their material properties, and their micro-structural development by means of the mineralogical composition of the initial base materials.

The dissertation ends with a possible field application as well as a discussion of the result in the context of a wider use, while open research questions are discussed.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
1.1	Motivation und Problemstellung	2
1.2	Zielsetzung und Lösungsansatz	4
1.3	Erläuterungen	6
1.3.1	Struktureller Aufbau	6
1.3.2	Definitionen	7
2	Grundlagen und Literatursichtung	10
2.1	Zementreaktivität.....	10
2.1.1	Reaktionsverläufe der Hydratation.....	10
2.1.2	Phasenausbildung.....	12
	<i>C₃S und C₂S</i>	<i>12</i>
	<i>C₃A</i>	<i>13</i>
	<i>C₄AF</i>	<i>13</i>
	<i>Wasserbindungen</i>	<i>13</i>
2.1.3	Entwicklung der Porenstruktur.....	14
2.1.4	Wärmeentwicklung	15
2.2	Betonzusatzstoffe und ihr Reaktionsverhalten	16
2.2.1	Künstliche Puzzolane	17
	<i>Rohstoffcharakteristik und Historie</i>	<i>18</i>
	<i>Reaktionsvorgang und Phasenidentifikation</i>	<i>18</i>
2.2.2	Latent hydraulische Zusatzstoffe	20
	<i>Rohstoffcharakteristik und Historie</i>	<i>20</i>
	<i>Reaktivitätspotenzial und Phasenidentifikation</i>	<i>21</i>
	<i>Wärmeentwicklung und Reaktionskinetik</i>	<i>23</i>
2.2.3	Trass und inerte Gesteinsmehle	24
2.2.4	Metakaoline	25
	<i>Rohstoffcharakteristik und Reaktionsvorgänge</i>	<i>25</i>
2.3	Gängige Testmethoden zur Bestimmung der Reaktivität.....	26
2.3.1	Direkte Methoden	27
	<i>Frattini-Test</i>	<i>27</i>
	<i>Chapelle-Test und modifizierter Chapelle-Test</i>	<i>28</i>
	<i>Ionenlöslichkeit.....</i>	<i>28</i>

2.3.2	Indirekte Methoden	29
	<i>Aktivitätsindex nach DIN EN 450-1</i>	<i>29</i>
	<i>Aktivitätsindex nach DIN EN 15167-1</i>	<i>30</i>
	<i>Wärmeflusskalorimetrie</i>	<i>30</i>
2.4	Existierende Modelle über die Reaktivität	32
2.4.1	Hymostruc	32
2.4.2	Thermodynamische Modellierung (ternäre Phasendiagramme)	34
2.4.3	NIST-Modell / CEMHYD3D	36
3	Forschungshypothese	38
4	Materialien und Untersuchungsmethoden	40
4.1	Ausgangsmaterialien.....	40
4.1.1	Zement.....	41
4.1.2	Fließmittel	42
4.1.3	Zusatzstoffe	44
	<i>Silikastaub [S] und Silikatischer Füller [RW].....</i>	<i>45</i>
	<i>Flugasche [FA].....</i>	<i>46</i>
	<i>MetaMax [MM] und Metaver [MV]</i>	<i>48</i>
	<i>Trass [T].....</i>	<i>50</i>
	<i>Kalksteinmehl [SH].....</i>	<i>51</i>
	<i>Hüttensand [HÜ]</i>	<i>52</i>
4.2	Probenherstellung.....	54
4.2.1	Leimzusammensetzung und Probenbezeichnung.....	55
4.2.2	Leimanfertigung	57
4.2.3	Stoppen des Hydratationsfortschritts	58
	<i>Direkte Methoden.....</i>	<i>59</i>
	<i>Indirekte Methoden / Lösungsmittelaustausch</i>	<i>61</i>
	<i>Evaluierungsuntersuchungen.....</i>	<i>61</i>
4.2.4	Probennachbehandlung.....	63
4.2.5	Probenlagerung	65
4.3	Thermische Analysen	66
4.3.1	Thermogravimetrie	67
	<i>Messprinzip</i>	<i>69</i>

4.3.2	Differenzkalorimetrie	69
	<i>Messprinzip</i>	<i>69</i>
	<i>Versuchsgerät und Probekörperdimensionierung</i>	<i>70</i>
	<i>Messprogramm</i>	<i>71</i>
4.4	Kristallstrukturanalysen	73
4.4.1	Röntgenpulverdiffraktometrie/XRD	73
	<i>Messprinzip</i>	<i>73</i>
	<i>Versuchsgerät und Probekörperdimensionierung</i>	<i>74</i>
4.5	Weitere materialcharakteristische Analysen	75
4.5.1	Gaspyknometrie	75
	<i>Messprinzip</i>	<i>75</i>
	<i>Versuchsgerät und Probekörperdimensionierung</i>	<i>76</i>
4.5.2	Der Wasseranspruch nach Puntke	77
5	Versuchsergebnisse	80
5.1	Thermogravimetrische Versuchsauswertung	81
5.1.1	Gängige Bereichsaufteilung einer thermischen Messkurve	81
5.1.2	Vereinfachte Analysemethodik einer thermischen Messkurve	83
5.2	Normierung der thermogravimetrischen Versuche	85
5.2.1	Prinzip	85
5.2.2	Erläuterung und Validierung	88
5.3	Gehalt an $\text{Ca}(\text{OH})_2$	90
5.3.1	Künstliche Puzzolane	91
5.3.2	Latent hydraulisches Bindemittel	92
5.3.3	Inertes Gesteinsmehl und Trass	93
5.3.4	Metakaolin	95
5.4	Gehalt an CSH* Phasen	95
5.4.1	Künstliche Puzzolane	96
5.4.2	Latent hydraulisches Bindemittel	98
5.4.3	Inertes Gesteinsmehl und Trass	98
5.4.4	Metakaolin	100
5.4.5	Zwischenfazit	101
5.5	Porenvolumen	101
5.5.1	Modellierungsansatz	101

5.5.2	Referenzmischungen	107
5.5.3	Künstliche Puzzolane	108
5.5.4	Latent hydraulisches Bindemittel.....	110
5.5.5	Inertes Gesteinsmehl und Trass	111
5.5.6	Metakaoline	112
5.6	Spezifische Oberfläche und Wasseranspruch	113
5.7	Chemische Zusammensetzung und Kristallstruktur.....	114
6	Ergebnisevaluation und Hydratationsmodell.....	116
6.1	Referenzmischungen.....	116
6.1.1	Berechnung der Phasenaufteilung	116
6.1.2	Bestimmung des Hydratationsgrades.....	121
6.1.3	Ergebnisübersicht.....	123
6.1.4	Erweitertes Flussdiagramm	125
6.2	Zusatzstoffmodifizierte Mischungen	126
6.2.1	Berechnung des Reaktionsgrades der Zusatzstoffe	126
	<i>Wasserverteilungsfunktion</i>	<i>127</i>
	<i>Hydratationsgrad mit modifizierter Wasseraufteilung</i>	<i>130</i>
	<i>Bestimmung des Reaktivitätsfaktors</i>	<i>131</i>
	<i>Bestimmung des Puzzolanitätsfaktors.....</i>	<i>132</i>
	<i>Anteil des reagierten Zements</i>	<i>134</i>
	<i>Reaktionsgrad β_t der Zusatzstoffe.....</i>	<i>135</i>
6.2.2	Ergebnisübersicht.....	136
6.2.3	Abschließendes Flussdiagramm	141
7	Validierung	144
7.1	Referenzsystem	145
7.1.1	Phasenaufteilung.....	145
	<i>Validierung durch XRD-Analyse</i>	<i>146</i>
7.1.2	Porenvolumen.....	148
	<i>Validierung über die Zementsteinfestigkeit.....</i>	<i>149</i>
7.1.3	Hydratationsgrad α_t.....	150
	<i>Validierung durch alternative Berechnungsmethoden</i>	<i>151</i>
	<i>Validierung durch ein thermodynamisches Modell.....</i>	<i>152</i>

7.2	Zusatzstoffmodifiziertes System.....	154
7.2.1	Phasenaufteilung.....	155
7.2.2	Reaktionsgrad β_t und Hydratationsgrad α_t.....	159
8	Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick.....	161
8.1	Zusammenfassung.....	161
8.2	Fazit und Ergebnisdiskussion.....	163
8.3	Weiterer Forschungsbedarf und Ausblick.....	164
Anhang A1	166
Anhang A2	168
Anhang A3	171
Technische Regelwerke und Richtlinien	175
Fachliteratur	178

FORMEL- UND SYMBOLVERZEICHNIS

°C	Grad Celcius
$((\text{CH}_3)_2\text{CHOH})$	Isopropanol
$((\text{CH}_3)_2\text{CO})$	Aceton
A	zementchemische Kurzschreibweise für Aluminiumoxid
AFm	Monosulfat-Phasen
AFt	Aluminatferrat-Trisulfat (Eisenettringit)
Al	Aluminium
Al_2O_3	Aluminiumoxid
C	zementchemische Kurzschreibweise für Calciumoxid
C	Komponenten (thermodynamisches Modell)
C_2S	Dicalciumsilicat
C_3S	Tricalciumsilicat
C_3A	Tricalciumaluminat
C_3AH_6	Katoit
C_4AF	Calciumaluminatferrit
$\text{C}_4(\text{AF})$	Calciumaluminatferrit
C_4AH_{13}	Calciumaluminathydrat
$\text{C}_6\text{AFS}_2\text{H}_8$	Hydrogarnet
$\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$	Ettringit
CaCO_3	Calciumcarbonat
CaO	Calciumoxid
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Calciumhydroxid oder Portlandit
CaSO_4	Calciumsulfat
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Ethanol
CH_3OH	Methanol
Cl^-	Chlorid
CO_2	Kohlenstoffdioxid
cm^3	Kubikzentimeter
CSH/CSH	Calciumsilicathydrat
CSH*	siehe Definition I dieser Ausarbeitung
F	zementchemische Kurzschreibweise für Eisenoxid
F	Freiheitsgrade (thermodynamisches Modell)
Fe_2O_3	Eisenoxid

$f_{WA}(\phi)$	Wasserverteilungsfunktion
g	Gramm
H	zementchemische Kurzschreibweise für Wasser
H ₂ O	Wasser
HCl	Chlorwasserstoff
K	Kelvin
K ₂ O	Kaliumoxid
kg	Kilogramm
l	Liter
M	zementchemische Kurzschreibweise für Magnesiumoxid
m	Meter
m ²	Quadratmeter
m ³	Kubikmeter
mg	Milligramm
MgO	Magnesiumoxid
min	Minute
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mm ²	Quadratmillimeter
μm	Mikrometer
M ₅ AH ₁₃	Hydrotalcit
MnO	Manganoxid
Mn ₂ O ₃	Manganoxid
mol	Mol
MPa	Megapascal
N	Newton
NaO ₂	Natriumhyperoxid
NaOH	Natriumhydroxid
P	Porendruck
P	Phasen (thermodynamische Modell)
P ₂ O ₅	Phosphorpentoxid
S	Schwefel
S	zementchemische Kurzschreibweise für Siliziumdioxid
S	zementchemische Kurzschreibweise für Schwefeltrioxid

\bar{S}	zementchemische Kurzschreibweise für Calciumsulfat
Si	Silizium
SiO ₂	Siliziumdioxid
SO ₃	Schwefeltrioxid
TiO ₂	Titanoxid
$W_{ZH}(\phi)$	Für die Zementhydratation verfügbares Wasser
α_t	Hydratationsgrad des Zements zum Zeitpunkt t
α_{tNOR}	Hydratationsgrad des Zements zum Zeitpunkt t aus XRD
β_t	Reaktionsgrad des Zusatzstoffes zum Zeitpunkt t
γ_{FD}	Oberflächenspannung des Wassers
φ	Rohdichte
φ_{FS}	Rohdichte des Feststoffs
Φ	Austauschrate von Zement durch Zusatzstoff

ABKÜRZUNGEN

AKR	Alkali-Kieselsäure-Reaktion
BA _{NOR}	auf unhydratisiertes Bindemittel normierter Probenanteil
BA _{XRD}	bereinigter mineralogischer Probenanteil bestimmt mit XRD
BZ	Betonzusatzstoff
bzw.	beziehungsweise
CEM	Zement
CEMUH	Unhydratisierter Zement
CGW	chemisch gebundenes Wasser
d	day
DAfStb	Deutscher Ausschuss für Stahlbeton
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie
ds	days
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differenzthermoanalyse
et al.	et alii
f.	folgende
FA	Flugasche
FM	Fließmittel
ff.	fortfolgende
F _{PZ}	Puzzolanitätsfaktor
F _{RE}	Reaktivitätssfaktor
FW	Freies Wasser
GA _{XRD}	mit XRD quantifizierter mineralogische Probenanteil
Gl.	Gleichung
HM	Versuchsbasiertes Hydratationsmodell
HP	Hydratationsprodukte
Hrsg.	Herausgeber
HS	Hoher Sulfatwiderstand
HÜ	Hüttensand
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
ITZ	interfacial transition zone
k	Materialabhängige Konstante
k.A.	keine Angabe
k.V.	keine Vorgabe

L	Leim
M	Mörtel
m_{KOR}	Masse des beigemengten Anteils an Korund
m_{CGW}	Masse des chemisch gebundenen Wassers
MM	Metamax (Metakaolin I)
MV	Metaver (Metakaolin II)
p	Porenvolumen des Materials
R	Referenz
rel.	relativer
REM	Rasterelektronenmikroskop
s.	siehe
S.	Seite
S	Elkem Silicastaub
S	Druckfestigkeit des Materials mit dem Porenvolumen p
S_0	Intrinsische Festigkeit des Materials bei keiner Porosität
SCM	Supplementary cementitious materials
SH	SH easyflow Kalksteinmehl
sonst.	sonstige
SW	Gesamtwassermenge in Leimsystem (Systemwasser)
T	Trass
T1	Temperaturbereich Nummer 1
T2	Temperaturbereich Nummer 2
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TM	Thermodynamisches Modell
TOC	Total Organic Carbon (organisch gebundener Kohlenstoff)
TU	Technische Universität
UHPC	Ultra High Performance Concrete
unhyd.	Unhydratisiertes
URSCM	Unreagierter Zusatzstoff
vgl.	vergleiche
$V_{\text{Ca(OH)}_2}$	Volumenanteil von Calciumhydroxid im Leim
V_{CEM}	Volumenanteil von Zement im Leim
V_{CEMUH}	Volumenanteil von nicht reagiertem Zement im Leim
V_{CSH^*}	Volumenanteil von CSH*-Phasen im Leim
V_{FW}	Volumenanteil von freiem Wasser im Leim

VM	Verlustmasse
V_{SCM}	Volumenanteil des Zusatzstoffs im Leim
V_{SP}	Volumenanteil von Schrumpfporen im Leim
V_{URSCM}	Volumenanteil des nicht reagierten Zusatzstoffs im Leim
w/b	Verhältnis Wasser zu Bindemittel
w/z	Verhältnis Wasser zu Zement
x	Variable für eine unbekannte Kenngröße
XRD	Röntgendiffraktion; x-ray diffraction
XRPD	x-ray powder diffraction

1 Einleitung

Beton ist das einzig existierende Material mit der Möglichkeit, langfristig die Bedürfnisse des stetig wachsenden Lebensraums der Menschheit im Wohnungs- und Industriebau zu erfüllen. Der Werkstoff ist leistungsstark, günstig und langlebig. Zudem kann er den je nach Anwendungsgebiet variierenden Anforderungen angepasst werden und basiert auf Rohstoffen, welche rund um den Globus in großer Zahl verfügbar sind. Zement ist bereits jetzt der gewichtsmäßig meistverkaufte Baustoff weltweit und die Betonnachfrage wird in den kommenden Jahrzehnten voraussichtlich weiter stark ansteigen. Somit steigen ebenfalls die vom Menschen verursachten CO₂-Emissionen, welche der Zementklinkerproduktion zugeordnet werden können. Infolgedessen lässt sich moderne Betontechnologie bereits seit geraumer Zeit nicht mehr alleine durch ein Mehrkomponentensystem, bestehend aus dem erhärtenden Bindemittel Zement in Verbindung mit Wasser und einem Konglomerat aus Gesteinskörnung, definieren. Ohne den Einsatz von Zusatzmitteln, Zusatzstoffen und der damit verbundenen CO₂ Reduktion durch die Einsparung von Portlandzementklinker, lassen sich Sonderbetone nicht ökologisch nachhaltig und ökonomisch sinnvoll realisieren.

Eine große Motivation für Materialwissenschaftler weltweit ist es, bei einer verbesserten Nachhaltigkeitsbilanz gleichbleibende Qualitäten des Baustoffes Beton sicherzustellen. Seit Jahren findet ein Übergang von der nicht effektiven Nutzung fossiler Energieträger und Kernenergie zu einer Energieversorgung durch erneuerbare Energien statt. Dies prägt ebenso die Möglichkeiten der Baustoffforschung in einem nicht unerheblichen Ausmaß. So sinkt beispielsweise durch die geringer werdende Anzahl an Kohlekraftwerken kontinuierlich die Verfügbarkeit von Steinkohleflugasche, ein gängiger und normativ geregelter Zusatzstoff in Europa. Je nach regionaler Rohstoffverfügbarkeit oder politischen Rahmenbedingungen variiert dieses Problem global erheblich. Naturgemäß steigt weltweit das Interesse an bewährten oder alternativen zementersetzenden Zusatzstoffen, welche in der Fachliteratur regelmäßig unter dem Begriff Supplementary Cementitious Materials (SCMs) gebündelt werden.

Dieser Sammelbegriff der Zementersatzstoffe umfasst eine Vielzahl an Materialien mit verschiedenartigen chemischen Zusammensetzungen, abweichender Mineralogie und individuellen physikalischen Eigenschaften. Einige charakteristische Materialparameter, wie beispielsweise Grenzwerte in Bezug auf Oxidzusammensetzung, Siebdurchgang, Feuchtigkeitsgehalt oder Glühverlust, dienen der Kategorisierung und werden in den existierenden Regelwerken als Kriterien für die Einsetzbarkeit der Betonzusatzstoffe aufgeführt. Dass diese Hilfsgrößen zwar der Charakterisierung dienlich sind, jedoch die Reaktionsfähigkeit und die Reaktivitätspotenziale in zementösen Systemen oftmals nur unzureichend beschreiben, zeigen aktuelle Forschungsarbeiten. Die Suche nach weiterführenden Informationen, um Beziehungen zwischen Werkstoffeigenschaften und Reaktivität der Ausgangsmaterialien zu schaffen, umschreibt ebenso die Bestrebungen dieser Ausarbeitung.

1.1 Motivation und Problemstellung

Die positive Einflussnahme von gebräuchlichen Zementersatzstoffen auf die Eigenschaften von frischen und ausgehärteten Betonen ist aufgrund jahrzehntelanger Erfahrungen in der Forschung und der Praxis hinreichend bekannt. Reiner Portlandzement CEM I wird aktuell in der Fertigteil- und Transportbetonindustrie Europas immer weniger eingesetzt. Regelmäßig finden Zusatzstoffe Verwendung, jedoch geschieht dies zumeist in Form von Portlandkompositzementen. Die nachfolgende Darstellung der Abbildung 1-1 verdeutlicht, dass Deutschland im Vergleich zu anderen europäischen Ländern noch relativ wenig zusatzstoffmodifizierte Zemente mit niedriger Zementfestigkeitsklasse einsetzt, obwohl sich diese insbesondere für die niederfesten Systeme eignen. Zudem ist auffällig, dass hauptsächlich Hüttensande und Kalksteinmehle in den verwendeten Kompositzementen zur Anwendung kommen [ECO-SERVE].

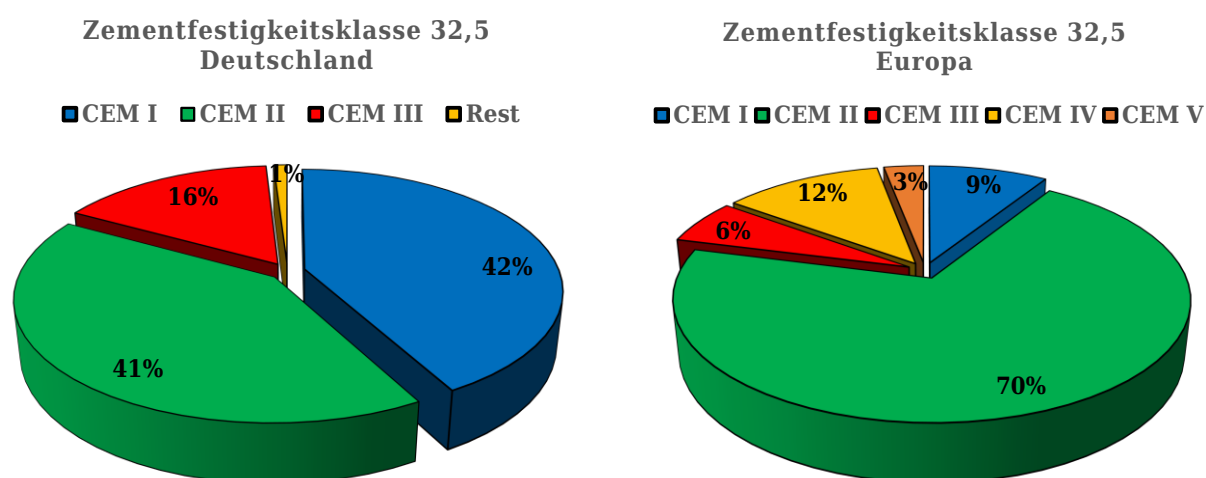


Abbildung 1-1: Zementproduktion von CEM 32,5 in Deutschland und Europa¹

Insgesamt 35 Zementsorten unterteilt in sechs Hauptzementarten listet die neueste Entwurfsfassung der DIN EN 197-1. Um die Voraussetzungen einer normgerechten Zementzusammensetzung zu erfüllen, ist es der Zementindustrie erlaubt, bei den Massenanteilen der Hauptbestandteile hohe Spannungsbreiten auszunutzen.² So kann ein Kompositzement CEM II/A lediglich sechs oder sogar zwanzig Massenprozent eines Zusatzstoffs beinhalten, ohne dabei gegen die geltenden Regelwerke zu verstoßen.

Bei den neu eingeführten CEM II/C-M Zementen, welche reaktive Zusatzstoffe wie Hüttensand oder Puzzolane mit Kalksteinmehl und Portlandzementklinker kombinieren, wird die Gestaltungsfreiheit bei der Zusammensetzung weiter ausgebaut. Hier ist es gar möglich von 16 bis 44 Prozent eines Zusatzstoffes beizumengen. Dies führt zu einer Intransparenz bei der effektiven Ausnutzung der vielfältigen Potenziale von Zementklinkerersatzstoffen im produzierenden Gewerbe der Betonindustrie. Gerade in diesem Wirtschaftszweig wäre jedoch die

¹ Eigene Darstellung unter Verwendung der Daten (Stand 2007) des BDZ (Bundesverband der Deutschen Zementindustrie) und CEMBUREAU

² Siehe Tabelle 1 „Die 35 Produkte der Familie der Normalzemente“ der prEN 197-1:2014

Hebelwirkung einer zielorientierten und effektiven Zusatzstoffverwendung, insbesondere aus ökologischer Sicht, weitreichend.

Je nach Art und Reaktivität eines SCMs kann die Wirkungsweise rein physikalische Füllereffekte umfassen oder bedingt durch chemische Reaktionen zusätzliche Phasenausbildungen bewirken. Regelmäßig entsteht durch die Zugabe von Zusatzstoffen eine optimierte Zementmatrix, was zu einer Verbesserung von Materialkennwerten oder der Wirtschaftlichkeit von Beton führt. In der Praxis erfolgt gewöhnlich, bedingt durch die entsprechende Verankerung in gültigen Regelwerken, keine Ermittlung eines Gesamtwirkungsgrades von Zusatzstoffen im zementös gebundenen Material. Dahingegen basiert die Beurteilung der Effektivität eines Zusatzes auf einer Veränderung von gemessenen Materialeigenschaften des Gesamtsystems Beton. Zu diesen Vergleichsparametern zählen üblicherweise Festigkeiten, Konsistenzen oder Wassereindringtiefen. Für diese Untersuchungen müssen Probekörper in großen Mengen hergestellt werden, welche nach der Prüfung lediglich noch als Bauschutt Verwendung finden. Diese Art der Bewertung ist phänomenologischer Natur und erkennt weder konkret die Ursachen der abweichenden Größen noch gibt sie Auskunft über die Effizienz oder das genutzte Potenzial eines Zusatzstoffes.

Aufgrund der Komplexität des Hydratationsvorgangs sowie der vielfältigen Einflussfaktoren auf die Betonqualität, welche von w/z-Verhältnis über Korngrößenverteilung bis zur Umgebungstemperatur reichen, hat sich diese simplifizierte und nicht verständnisorientierte Vorgehensweise bei der Qualitätssicherung von Beton etabliert. In den vergangenen Jahren sind Erkenntnisse und Umfang technischer Möglichkeiten einer mikrostrukturellen Analyse von zementgebundenen Materialien stark expandiert. Diese Untersuchungsmethoden sind in der Lage, vielfältige Zusatzinformationen über Phasenausbildungen und Kristallstrukturen zu generieren. Eine differenzierte Betrachtung der Reaktionsfähigkeit und eine Quantifizierung des Reaktionspotenziales von Betonzusatzstoffen erscheinen somit möglich.

Bei vielen potenziellen oder bereits in der Praxis etablierten Zusatzstoffen für zementgebundene Systeme handelt es sich um Nebenprodukte industrieller Produktionsprozesse. Ebenso zählen natürlich vorkommende Rohstoffe, welche durch eine Temperaturnachbehandlung gesteigerte Reaktionsvermögen erhalten, oder fein gemahlene Gesteinsmehle mit überwiegender Füllerwirkung dazu. Durch die Verwendung dieser Zementersatzstoffe kann dauerhafter und performance-optimierter Beton hergestellt werden, sodass sich nachhaltig die global benötigte Menge an Zement reduzieren lässt. Durch die zusätzliche Verwertung von Stoffen, welche als Industrieabfälle deklariert sind, werden Umweltschutz und Eindämmung der globalen Erwärmung in doppelter Weise positiv beeinflusst.

Einen Beitrag zu leisten, um Zusatzstoffe in Zukunft anhand ihrer Reaktivitätseigenschaften zu bewerten und ihre Einflussnahme auf Materialkennwerte prognostizieren zu können, ist die Motivation dieser Ausarbeitung. Infolgedessen könnte die Leistungsfähigkeit des Werkstoffs Beton durch optimierte Zusatzstoffgehalte, einem gesteigerten Verständnis über deren Wirkungsweise sowie durch neue Arten von SCMs nachhaltig verbessert werden.

1.2 Zielsetzung und Lösungsansatz

Das direkt aus den praktischen Fragestellungen abgeleitete wissenschaftliche Forschungsziel dieser Dissertation ist es, ein versuchsbasiertes Hydratationsmodell zu entwickeln. Dieses soll dazu in der Lage sein, das Reaktivitätspotenzial von Zementersatzstoffen jedweder Art zu beurteilen und deren Einfluss auf Materialkennwerte eines zementgebundenen Systems vorherzusagen. Die Parametereingabe des Modells sollte hierbei lediglich Versuchsergebnisse beinhalten, welche aus mikrostrukturanalytischen Leimuntersuchungen generiert werden können. Eine materialintensive Fertigung von Beton- oder Mörtelprobenkörpern zur Bestimmung von Hilfsgrößen auf der Makroebene soll für eine Beurteilung des SCM dementsprechend nicht notwendig sein, sondern durch das Hydratationsmodell vorhergesagt werden können. Für diese Vorgehensweise sind lediglich Probenmengen in sehr geringem Umfang erforderlich. Dies simplifiziert die Untersuchung variierender Zusatzstoffgehalte zu unterschiedlichen Reaktionszeitpunkten und stellt somit in Aussicht den Wirkungsgrad eines Zementersatzstoffes auf effektive Art zu identifizieren.

Theoretische Modelle zur Prognose der Hydratationsvorgänge und Phasenausbildung von Zement existieren bereits seit vielen Jahren [VAN BREUGEL, KOENDERS, LOTHENBACH 2006]. Nach ihrer Entwicklung wurde die Funktionsweise dieser Modelle ständig verbessert und erweitert. In der Praxis gebräuchliche Zusatzstoffe sind integriert und die Modelle erlauben theoretische Vorhersagen über deren Einfluss auf zementgebundene Systeme. Sie greifen für die Berechnung auf Kenngrößen von thermodynamischen Prozessen, Stöchiometrie und Reaktionskinetik zurück. Die Daten können beispielsweise in Form eines Mischungsentwurfs oder durch w/z-Werte, Oxidzusammensetzungen beziehungsweise Materialkennwerte der Rohstoffe eingegeben werden. Eine Beurteilung der Reaktivität von SCMs, welche nicht in den Datenbanken eingepflegt sind, ist jedoch bislang nicht möglich. Zudem unterscheiden sich diese Modelle von dem eigenen Forschungsansatz durch den rein theoretischen und versuchsdatenunabhängigen Berechnungsalgorithmus.

Oftmals wird die Beurteilung der Reaktionsfähigkeit eines Zusatzstoffes mit der Quantifizierung dessen Reaktionspotenziales gleichgesetzt. Die gängigen Testmethoden hierfür sind in ihrer Aussagekraft begrenzt und nicht für sämtliche Arten von Zusatzstoffen geeignet. Ihre Durchführung reicht von einem schlichten Vergleich der Festigkeitsentwicklung eines zusatzstoffmodifizierten Mörtelsystems mit einer Referenzmischung, über den Konsum von Calciumhydroxid eines Zementersatzstoffes zur Evaluierung dessen puzzolanischer Aktivität bis hin zu komplexen chemischen Ionenlösungsprozessen zur Identifikation reaktionsfähiger Si- oder Al-Ionen (siehe in Kapitel 2.3). Die aus den Versuchen gewonnenen Informationen über einen Gesamtwirkungsgrad der Zusatzstoffe können nur eine geringe Auskunft darüber geben, welche entstandenen Phasen ihnen direkt zuzuordnen sind, wenn sie in einer zementösen Umgebung reagieren.

Der Vergleich von Druckfestigkeiten eines mit SCMs modifizierten und eines rein zementgebundenen Werkstoffs kann zwar mögliche Differenzen bei der Entwicklung dieser praxisrelevanten Kennwerte feststellen, jedoch nicht dem wissenschaftlichen Anspruch genügen und die entstandenen Veränderungen

fundiert begründen. Ebenso sind die Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung und die Gehalte beziehungsweise Verhältnisse von Oxiden zueinander alleine nicht zielführend. Gerade für diese werden jedoch in normativen Regelwerken oftmals Grenzwerte vorgegeben, um die Zugabe eines Zusatzstoffs im Beton zuzulassen.³ Die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Bestandteile hängt allerdings sehr stark von dem ionischen Lösungsverhalten ab. Liegt anstatt einer amorphen eine kristalline Struktur des Siliziums in einem Zusatzstoff vor, dann kann eine phasenbildende Reaktion nicht erfolgen. Somit ist diese Teilinformation zwar hilfreich, jedoch bedarf es weiterer Analysen der Mikrostruktur des zementösen Systems, um zusätzliche Aspekte über die Reaktivität eines Zusatzstoffes gewinnen und verstehen zu können.

Wie aufgeführt existieren für die Charakterisierung der Reaktivität eines Beton-zusatzstoffes sowohl rein theoretische Modelle als auch normierte Messmethoden mit einem zugehörigen Bewertungsschema der gewonnenen Versuchsergebnisse. Der entwickelte Lösungsansatz, um das formulierte Forschungsziel erreichen zu können, ist diese beiden Herangehensweisen miteinander zu kombinieren. Aus dieser Datenverknüpfung soll ein versuchsbasiertes Hydratationsmodell geschaffen werden. Für dessen Neuentwicklung werden gängige und neuartige SCMs mit multiplexen Reaktionsverhalten in einem zementgebundenen System bei verschiedenen Hydratationsgraden mikrostrukturanalytisch erforscht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Anschluss mit Hilfe stöchiometrischer und thermodynamischer Berechnungen ausgewertet und schematisiert. Diese modellartige Beschreibung sollte im Umfang soweit reichen, dass selbst bisher nicht in der Praxis etablierte Zusatzstoffe unbekannter Reaktivität bezüglich ihrer Effekte auf Materialkennwerte und ihres Gesamtwirkungsgrades eingeschätzt werden können. Diese wissenschaftliche Vorgehensweise soll einen effektiven Weg zum Erkenntnisgewinn über die Reaktivität ermöglichen.

Die gewonnen Erkenntnisse der hier vorgestellten Forschungsarbeit besitzen das Potenzial dazu beizutragen, den praktischen Einsatz von Zusatzstoffen in zementgebundenen Systemen zu optimieren. Ein verbessertes Verständnis über deren Reaktionsverhalten und dem damit verbundenen Gesamtwirkungsgrad eines Materials ist für die Bauwirtschaft nachhaltig ein Mehrgewinn. Die gesteigerte Effizienz des Werkstoffs Beton kann durch den spezifischen Einsatz von SCMs auf vielen Ebenen herbeigeführt werden. So kann die Bauteillebensdauer sowie die CO₂-Bilanz neben der Schonung von Ressourcen positiv beeinflusst werden.

Die Komplexität und Vielschichtigkeit des Hydratationsprozesses sowie die individuellen Reaktionspotenziale von Betonzusatzstoffen verhindern naturgemäß, dass in dieser Ausarbeitung alle Aspekte der Reaktivität erschöpfend beleuchtet werden können. Aus diesem Grund waren vereinfachende Annahmen und Definitionen notwendig (siehe Kapitel 1.3.2).

³ Siehe etwa DIN EN 450-1, DIN EN 13263-1 oder DIN EN 15167-1

1.3 Erläuterungen

Um die Komplexität der vorliegenden Ausarbeitung für den Leser möglichst gering zu halten, sind an dieser Stelle einige Erläuterungen des Autors aufgeführt, welche dem Verständnis dieser Forschungsarbeit dienen. So werden zunächst die Inhalte und fachlichen Restriktionen der wissenschaftlichen Ausarbeitung dargestellt. Dies ermöglicht dem geübten und bereits mit den Grundlagen beziehungsweise der gängigen Fachliteratur vertrauten Leser direkt zu dem Interessensgebiet seiner Wahl vorzustoßen.

Zudem war es für eine zielorientierte wissenschaftliche Wertschöpfung notwendig, einige vereinfachende Annahmen und selbst festgelegte Definitionen zu formulieren. Letztere sind insbesondere hilfreich, den hier gewählten wissenschaftlichen Weg nachzuvollziehen. Dieser führt von einer reinen Versuchsauswertung zu einem Hydratationsmodell. An entsprechenden Stellen in der Dissertationsschrift wird Bezug zu den in diesem Kapitel aufgeführten Definitionen genommen.

1.3.1 Struktureller Aufbau

Das erste Kapitel bietet eine Übersicht über den Aufbau und den Umfang der vorliegenden Arbeit. Zudem wird in den einführenden Worten die eigene Motivation dargestellt sowie eine Zielsetzung, inklusive des zugehörigen Lösungsansatzes, formuliert. Kapitel 2 gibt Auskunft über den Stand des Wissens bezüglich des Reaktionsverhaltens von Zusatzstoffen und Zement. Existierende Modelle und Testmethoden zur Beurteilung von Reaktivität werden vorgestellt und im Anschluss eine Abgrenzung zur Forschungshypothese (Kapitel 3) hergestellt. Kapitel 4 und 5 fassen die Untersuchungsmethoden und die Ergebnisse des durchgeführten Versuchsprogramms zusammen. Die Methoden sind in Teilen wichtig für das Verständnis der Schematisierung und sollten deswegen nicht überlesen werden. Kapitel 6 stellt die gesamte Entwicklung des Hydratationsmodells Schritt für Schritt dar, inklusive der grundlegenden modellbasierten Berechnung des Porenvolumens im Leimsystem. In Kapitel 7 wird das Modell diskutiert und validiert. Im abschließenden Kapitel 8 erfährt der Leser über den aus Autorensicht noch notwendigen Forschungsbedarf und in der darauf folgenden Zusammenfassung sind alle wichtigen Erkenntnisse komprimiert dargelegt.

Dementsprechend gliedert sich die vorliegende Dissertationsschrift wie folgt:

- Kapitel 1: Einleitung (ab S. 1)
- Kapitel 2: Grundlagen und Literatursichtung (ab S. 10)
- Kapitel 3: Forschungshypothese (ab S. 38)
- Kapitel 4: Materialien und Untersuchungsmethoden (ab S. 40)
- Kapitel 5: Versuchsergebnisse (ab S. 80)
- Kapitel 6: Ergebnisevaluation und Hydratationsmodell (ab S. 116)
- Kapitel 7: Validierung (ab S. 144)
- Kapitel 8: Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick (ab S. 161)

Abbildung 1-2 bietet eine graphische Darstellung über den strukturellen Aufbau der Arbeit und verdeutlicht den gewählten Weg.

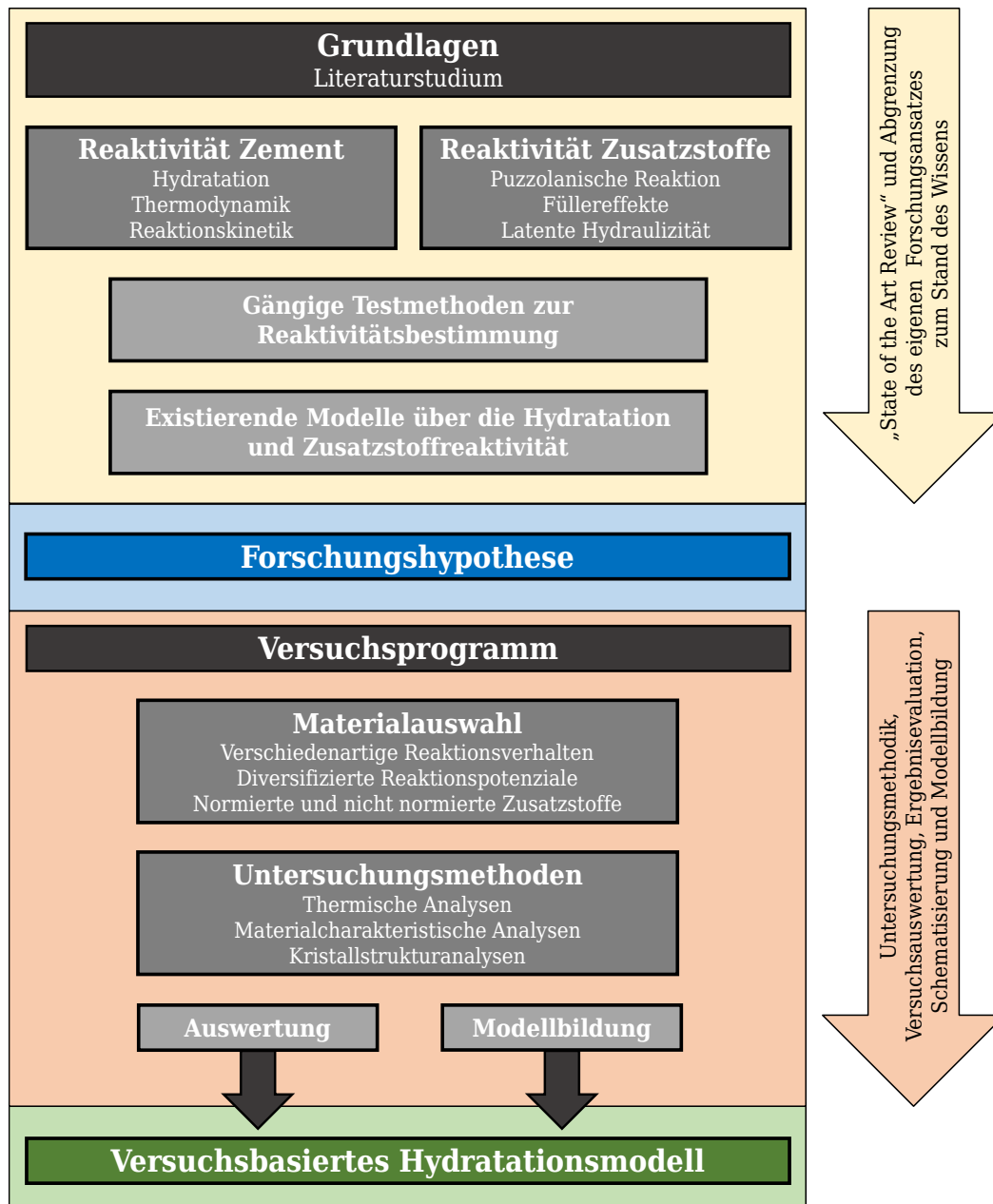


Abbildung 1-2: Inhaltlich strukturierter Aufbau der Forschungsarbeit

1.3.2 Definitionen

Aufgrund der ineinander greifenden Reaktionsprozesse und der Vielzahl an Hydratphasen, welche im Zuge der Zementhydratation entstehen (siehe Kapitel 2), ist eine Schematisierung ohne Simplifizierung selbst für rein zementgebundene Systeme kaum durchführbar. Kommt zusätzlich die Einflussnahme von Zusatzstoffen und deren mannigfaltigen Reaktionsprozessen auf die Kristallbildung, Mikrostruktur, Gefügemorphologie und Hydratationskinetik hinzu, steigt die Vielschichtigkeit des Systems in exponentiellem Maße an.

Um das formulierte Forschungsziel eines versuchsbasierten Hydratationsmodells zu erreichen, waren folglich Einschränkungen in dessen Aussagekraft notwendig.

Die Zielsetzung (siehe Kapitel 1.2) verlangte nach einem Modell, welches Materialkennwerte vorhersagen kann, die eine praktische Relevanz besitzen und für weitere Analysen genutzt werden können. Aus Autorensicht war eine exakte Identifizierung sämtlicher chemischer Bestandteile, wie beispielsweise Sulfate, Calcite und Carbonate, welche im Hydratationsprozess gebildet werden, nicht zwingend erforderlich. Zudem erschien eine Unterscheidung der entstehenden Calciumsilicatphasen in calciumreiche und calciumarme sowie die Abgrenzung zu Ettringitphasen nicht zielführend.

Für diese Ausarbeitung soll folglich eine Unterscheidung zwischen festigkeitsbildenden Phasen und Calciumhydroxid (in dieser Arbeit wird synonym der Begriff Portlandit verwendet sowie die chemische Schreibweise $\text{Ca}(\text{OH})_2$) getroffen werden. Diese Vereinfachung ermöglicht es die wichtigsten Informationen für den tauglichen Einsatz eines zementgebundenen Werkstoffs hervorzuheben. Der Gehalt an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ermöglicht Aussagen über den pH-Wert und somit die Potenziale einer passivierenden Schutzschicht für eingesetzten Bewehrungsstahl in Stahlbeton. Die entsprechend nachfolgender DEFINITION I zusammengefassten Phasen können wiederum Richtwerte für die Festigkeitsentwicklung eines zusatzstoffmodifizierten Systems geben.

DEFINITION I:

Sämtliche Phasen, welche sich aus CaO oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Verbindung mit Al_2O_3 , F_2O_3 , H_2O , SiO_2 oder MgO während der Hydratation bilden, werden unter dem Begriff **CSH* Phasen** zusammengefasst. Davon ausgeschlossen ist $\text{Ca}(\text{OH})_2$ selbst, das durch Kombinationen der oben genannten Oxide entsteht. Das in den **CSH* Phasen** chemisch gebundene Wasser löst sich in einem Temperaturbereich von 40 bis 600 °C.

In der Literatur existieren viele Definitionen für den Begriff der Reaktivität. Diese reichen von den Sozialwissenschaften über die Medizin bis hin zur Baustofftechnik. Da dieser Begriff einen fundamentalen Teil der vorliegenden Ausarbeitung darstellt, und um dem Leser anschaulich zu vermitteln, was aus Autorensicht darunter zu verstehen ist, wurde DEFINITION II formuliert.

DEFINITION II:

Reaktivität ist in dieser Ausarbeitung gleichzusetzen mit der Fähigkeit eines Stoffes in einem zementösen System Reaktionspotenzial zu entwickeln. Der Gesamtwirkungsgrad eines Stoffes wird über dessen Einfluss auf das Porenvolumen, die Phasenausbildung und Reaktionskinetik bestimmt und erlaubt eine Klassifizierung der Reaktivitätseigenschaften.

Es existieren unterschiedliche Ansichten darüber, wie die Normierung einer thermogravimetrischen Messkurve zu erfolgen hat, wenn es sich um ein

zusatzstoffmodifiziertes System handelt. Insbesondere für den Fall, dass es sich um potenzielle Zusatzstoffe mit einem noch unbekannten Reaktionsverhalten handelt. Ziel dieser Forschungsarbeit war es zu beweisen, dass ein versuchsbasiertes Hydratationsmodell zur Evaluierung pulverförmiger Stoffe jedweder Reaktivitätseigenschaften anwendbar ist. Aufgrund dessen war es für die Versuchsauswertung notwendig folgende Begrifflichkeit in DEFINITION III festzulegen.

DEFINITION III:

Die Normierung der thermogravimetrischen Messkurve erfolgt immer auf **100 g unhydratisiertes Bindemittel**. Dieses setzt sich aus Zement und dem untersuchten Zusatzstoff zusammen. Eine Unterscheidung nach Reaktivität des Zusatzstoffes ist für diese Ausarbeitung bezüglich der Normierung nicht zielführend.

2 Grundlagen und Literatursichtung

In dem vorliegenden Kapitel werden die wesentlichen Grundlagen über die Reaktivität von Zement und Betonzusatzstoffen kompakt beschrieben. Der Zielsetzung dieser Ausarbeitung folgend, liegt hierbei der Fokus insbesondere auf den Reaktionsabläufen und den typischen chemischen Zusammensetzungen der Ausgangsstoffe, welche in dem durchgeführten Untersuchungsprogramm analysiert wurden. Dabei besitzt der hier angestrebte Überblick nicht den Anspruch, Portlandzement und sämtliche Zusatzstoffe in aller Tiefe und Variationen ihrer Reaktionsabläufe vollumfänglich darzustellen. Vielmehr werden diejenigen Grundlagen hervorgehoben, welche für die Beurteilung der Reaktivität und der Phasenausbildung relevant sind.

Abschließend werden gängige Testmethoden zur Bestimmung der Reaktivität sowie existierende Modelle zur schematischen Prognose des Hydratationsprozesses beschrieben. Dies ermöglicht eine zielorientierte Überleitung zu der vorliegenden Forschungshypothese und dem anschließend vorgestellten Versuchsprogramm dieser Ausarbeitung.

2.1 Zementreaktivität

Unmittelbar nach dem Kontakt von Zement mit Wasser starten chemische Reaktionen, welche Zement als ein hydraulisches Bindemittel charakterisieren. Bei der sogenannten Hydratation von Zement und Wasser werden Reaktionsprodukte gebildet, welche die ursprünglichen Zementpartikel im Laufe der Zeit ersetzen und in den zuvor von Wasser eingenommenen Freiräumen expandieren. Dieser Prozess führt zu einer komplexen Mikrostruktur des ausgehärteten Zementsteins, welche sich aus unhydratisierten Zementpartikeln, Hydratationsprodukten und Poren zusammensetzt. Da die festigkeitsbildenden CSH-Phasen das mengenmäßig größte Hydratationsprodukt darstellen und dieses ebenfalls poröse Bereiche aufweist, steigt die Komplexität des Systems exponentiell an [STARK et al.]. Nachfolgend werden die wichtigsten Reaktionsabläufe der Zementhydratation in ihren Grundzügen wiedergegeben.

2.1.1 Reaktionsverläufe der Hydratation

Reiner Portlandzement, normativ definiert als CEM I⁴, besteht im Wesentlichen aus vier Hauptklinkermineralien. Diese sind C₃S, C₂S, C₃A sowie C₄AF und stellen die Komponenten dar, welche wie zuvor beschrieben im Zusammenspiel mit Wasser hydraulisch reagieren. Nach DIN EN 197-1 gibt es noch diverse weitere Zementarten, welche eine Vielzahl an zusätzlichen Zementhauptbestandteilen neben Portlandzementklinker beinhalten dürfen. Diese Zusatzstoffe ersetzen den reinen Klinker und ihr Spektrum reicht von stark reaktiven Puzzolanen bis zu inerten Gesteinsmehlen. Interessanterweise wird unabhängig von der daraus resultierenden Zusammensetzung des Bindemittelcompounds, bei einer weiteren Verwendung nach DIN EN 206 zur Herstellung von Beton, lediglich die Begrifflichkeit des Zements verwendet. Sämtliche Ausführungen zum Reaktionsverhalten von Zement

⁴ DIN EN 197-1

beziehen sich auf den reinen Portlandzement, der aus gemahlenem Klinker besteht und entsprechend nur die obig genannten Mineralien beinhaltet.

Unter dem bereits beschriebenen Begriff der Hydratation, ist in der allgemeinen Chemie die Anlagerung von Wasser an eine chemische Bindung unter Bildung eines Hydrates zu verstehen [BENEDIX]. In der Zementchemie wird dieser Begriff jedoch umfassender verwendet. Da die Verfestigung von Zement nach dem Mischen mit Wasser und unter der Bindung von Wasser stattfindet, werden alle dabei ablaufenden Prozesse, unabhängig von der Reaktionsdynamik und Reaktionsart, als Hydratation bezeichnet [POWERS]. Verfestigung bezeichnet hierbei den Übergang eines fluiden (plastischen) zu einem festen Medium (Gefüge).

Der Ablauf der Hydratation findet kontinuierlich über das Ansteifen und Erstarren zum Erhärten des Zementleims statt und bildet hierbei den Zementstein aus. Der schematische Ablauf der Hydratation von Portlandzement ist in Abbildung 2-1 dargestellt und lässt sich vereinfacht als dreistufiger Prozess beschreiben.

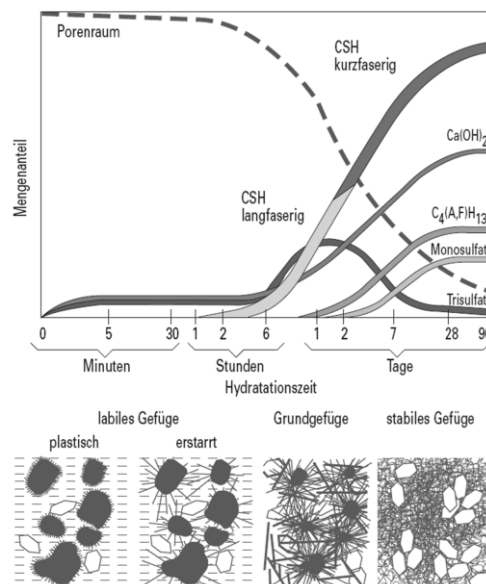


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Hydratation von Portlandzement [VDZ]

Zunächst bilden sich vom initialen Wasserkontakt in den ersten Minuten bis zu sechs Stunden geringe Mengen an Calciumhydroxid und Ettringit (Trisulfat) aus [POWERS]. Während dieser Phase liegt eine Ruheperiode vor, in welcher eine Umkristallisation des Ettringits zu längeren Nadeln stattfindet, was zu einer Verbindung der Zementpartikel miteinander führt [TAYLOR]. Diese Verbindung könnte einer mechanischen Einwirkung jedoch noch nicht standhalten. Dadurch wird ein plötzliches Ansteifen der Mischung verhindert und der Mörtel oder Beton bleibt über eine ausreichend lange Zeit verarbeitbar.

In der zweiten Phase, welche sich zeitlich vom Ende der ersten Phase bis zu ungefähr 24 Stunden erstreckt, setzt die Hydratation der Calciumsilicate C_2S und C_3S verstärkt ein und bildet langfaserige und miteinander verbundene CSH-Phasen (Calciumsilicathydrat-Kristalle) aus [LOCHER]. Diese überbücken die mit Wasser gefüllten Zwischenräume der Zementpartikel und verfestigen dadurch das Gefüge.

Nach einem Tag beginnt die abschließende dritte Prozessstufe der Hydratation, in welcher sich weitere Kristalle bilden und die noch zahlreich vorhandenen Poren

zunehmend ausfüllen [STARK et al.]. Dies geschieht durch kurzfasrige Calciumsilicat- und Calciumaluminatkristalle, welche das Gefüge verdichten und dadurch Festigkeitssteigerungen bewirken [MEHTA et al.]. Während dieser Prozesse bildet sich zusätzlich $\text{Ca}(\text{OH})_2$, was jedoch keinen Beitrag zur Festigkeitsentwicklung leisten kann. Die hexagonalen, im Gefüge eingebetteten Kristalle, sorgen für ein alkalisches Milieu.

Die weiteren Hydratationsprodukte, wie Calciumaluminathydrat, Calciumaluminatferrit und Monosulfat, werden in das CSH-Gefüge integriert. Die Ausführungen verdeutlichen, dass die Unterscheidung nach DEFINITION I dieser Ausarbeitung in festigkeitsbildende Phasen und Portlandit eine nachvollziehbare und zielorientierte Vereinfachung des komplexen Systems darstellt. Das nachfolgende Kapitel zur Phasenausbildung geht näher auf die chemischen Reaktionsmechanismen hinter den obig beschriebenen Prozessen zur Phasenentwicklung ein.

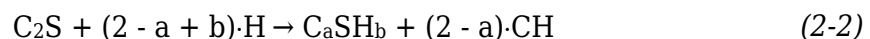
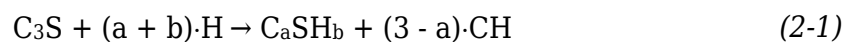
2.1.2 Phasenausbildung

Die Begrifflichkeit der CSH-Phasen ist im chemischen Sinne nicht eindeutig, sondern umfasst eine Vielzahl von hydratisierten Verbindungen. Diese verschiedenen Typen des CSH unterscheiden sich neben der Morphologie auch in ihrem C/S-Verhältnis und der Mikrostruktur. In der Zement-Nomenklatur wird oftmals nur die Beziehung der C/S-Gehalte zueinander angegeben, um eine genauere Beschreibung der Phasenzusammensetzung und dadurch eine Phasenidentifikation zu ermöglichen.

Nachfolgend werden, entsprechend den Ausführungen von LOCHER, die Reaktionsgleichungen der Hydratation eines Portlandzements schematisch beschrieben. Dabei findet eine Zuordnung der Reaktionen zu den einzelnen Klinkerphasen statt.

C₃S und C₂S

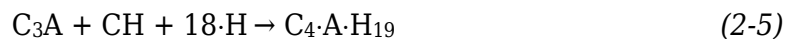
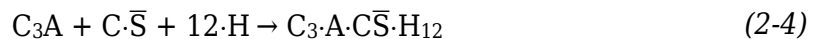
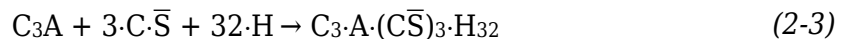
Den prozentual höchsten Anteil im Zement haben C₃S (durchschnittlich 65 M.-%) und C₂S (durchschnittlich 15 M.-%) [BROUWERS et al.], welche wie bereits erläutert die Hauptträger der Festigkeitsentwicklung sind. Für deren Hydratation gelten folgende allgemeine Gleichungen:



Nach HEWLETT gilt $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_4$ als eine durchschnittliche Zusammensetzung von CSH-Phasen. Dies stellt im weiteren Verlaufe der Ausarbeitung (siehe Kapitel 5.1) eine Basis für stöchiometrische Berechnungen dar und sei deswegen an dieser Stelle explizit erwähnt. Entscheidend dafür welche Art von CSH-Phasen sich ausbilden können ist neben dem bereits erwähnten C/S-Verhältnis zusätzlich das verfügbare Systemwasser.

C₃A

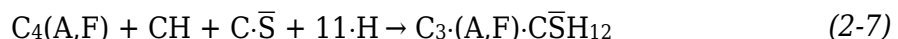
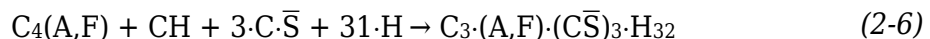
Dieses Klinkermineral besitzt die höchste Reaktionsgeschwindigkeit und reagiert in Abhängigkeit des Sulfatangebots sehr differenziert [STARK et al.]. Wäre kein Sulfat⁵ im Zement enthalten, dann würde eine sofortige Hydratation zu dünntafeligen Calciumaluminathydraten erfolgen. Eine Verarbeitbarkeit des Werkstoffs wäre durch die direkte Festigkeitsausbildung nicht gegeben. Je nach Menge des reaktionsbereiten Calciumsulfats können folgende Hydratationsreaktionen ablaufen:



Auch hier variieren die sich bildenden Phasen mit dem Feuchtegehalt [POWERS, STARK et al.].

C₄AF

Oftmals wird synonym die Schreibweise C₄(AF) oder C₂(AF) für Calciumaluminatferrit genutzt [LOCHER]. Die Hydratationsprozesse sind sehr schwierig zu verfolgen und bilden bis heute ein breites und noch immer aktuelles Forschungsfeld. Gerade die Aufteilung in Eisenettringit oder Aluminatferrat-Trisulfat (AFt) und Monosulfat (AFm) ist bis heute nicht vollständig geklärt [STARK et al.]. Nach LOCHER lassen sich jedoch nachfolgende Reaktionsgleichungen ausformulieren:

**Wasserbindungen**

Die aufgeführte Vielfalt an Phasen, welche sich im Laufe des Hydratationsprozesses ausbilden können, verdeutlichen die zahlreichen Möglichkeiten, des im System befindlichen Wassers chemisch gebunden zu werden. Nach TAYLOR ist dieses als Kristall- und Zwischenschichtwasser der Hydratationsprodukte definiert. Liegt zu Beginn der Hydratation das Wasser zunächst als freies Mischungswasser vor, so nimmt im Laufe der Reaktion die freie Wassermenge im Gefüge durch chemische Wasserbindung ab.

⁵ regelmäßig wird Calciumsulfat beigemischt, dessen Dihydrat als Gips bekannt ist

Es gibt zahlreiche Möglichkeiten wie die Wasseranteile im Zementstein verteilt sein können [ADAM]. Nach BOGUE ist unter bestimmten Voraussetzungen sogar eine stöchiometrische Berechnung der Wasserbindung möglich. Für diese Ausarbeitung ist jedoch eher von Bedeutung, dass das im System befindliche Wasser, beim Erhitzen des Zementsteins in einem thermischen Analyseverfahren, kontinuierlich dehydriert. Somit lässt sich anhand des Massenverlusts bis 600 °C, gemessen in der TGA-Analyse, eine Aussage über die Menge des insgesamt gebundenen Wassers tätigen, wenn diese um die eindeutig zuzuordnende Entwässerung von Ca(OH)_2 bereinigt wird.

2.1.3 Entwicklung der Porenstruktur

Betone oder Mörtel können als Zweiphasensysteme betrachtet werden. Sie bestehen aus dem zuvor hinreichend beschriebenen Zementstein, welcher die in ihrer Korngröße variierende Gesteinskörnung wie eine Matrix umgibt. Die Festigkeit, Dichtigkeit und somit letztendlich die Dauerhaftigkeit des Werkstoffs werden von dessen Struktur bestimmt. Besitzt die eingesetzte Gesteinskörnung kein eigenes Reaktionsvermögen und ist sie zusätzlich porenfrei, dann bestimmen sich die Eigenschaften des Betons/Mörtels im Bereich der Porenstruktur alleinig durch die Beschaffenheit des Zementsteins [GABER].

Nach HEWLETT besteht der Zementstein aus den entstandenen Phasen, nicht reagiertem Zement sowie den mit noch freiem Wasser gefüllten Poren. Diese Betrachtung findet sich in den eigenen Untersuchungen und den daraus resultierenden schematischen Betrachtungen wieder (siehe Kapitel 5 und 6).

Als Poren werden hierbei allgemein alle Vertiefungen, Kanäle und Zwischenräume in Feststoffen bezeichnet, deren Tiefe größer ist als ihre Weite. Dabei kann u.a. zwischen offenen und geschlossenen und bei den offenen Poren zwischen Blindporen (nur an einem Ende geöffnet) und durchgehenden Poren unterschieden werden [GLUTH]. Poren sind ein fester Bestandteil des Zementsteins, denn ein porenfreier Zementstein existiert nicht. Das Porenvolumen eines Zementsteins kann bis zu 40 Vol.-% einnehmen, ohne dass Werkstoff seine Wasserundurchlässigkeit verliert und sich dennoch wie ein porenfreier Naturstein verhält [STARK et al.]. Wichtig dafür ist die Porengrößenverteilung.

Im erhärteten Beton befinden sich viele unterschiedlich große Poren. Sieht man von den Verdichtungsporen bzw. Luftporen ab, können zwei grundlegend verschiedene Porenarten differenziert werden. Zum einen sind das die durch die Hydratation des Zementes entstehenden 0,001 bis 0,01 µm großen Gelporen. Zum anderen bilden sich im Feinmörtel zwischen den Mehlkornpartikeln die größeren Kapillarporen (0,03 bis 10 µm).

Die Unterteilung in Gel- und Kapillarporen wird in der Literatur unterschiedlich gehandhabt [FELDRAPPE]. Unbestritten ist, dass die Gelporosität die Poren mit einem Radius kleiner gleich 0,01 µm umfasst. Des Weiteren wird als obere Grenze der Kapillarporosität einheitlich ein Porenradius von ca. 10 µm in der Literatur genannt [NEVILLE]. Als untere Grenze der Kapillarporen gibt POWERS einen Porenradius von 0,01 µm an. Die für die vorliegende Ausarbeitung maßgebliche Einteilung der Porenarten- und -größen kann Tabelle 5-2 entnommen werden.

Da Zement und Wasser zu Beginn ein größeres Volumen einnehmen als die im Laufe der Hydratation aus ihnen hervorgehenden Reaktionsprodukte, entsteht ein zusätzlicher Porenraum. Dieser Prozess wird als chemisches Schwinden bezeichnet (Schematisierung siehe Abbildung 5-18).

$$\text{Volumen}_{\text{Zement}} + \text{Volumen}_{\text{Wasser}} > \text{Volumen}_{\text{Hydratationsprodukte}} \quad (2-9)$$

Die Hydratationsprodukte von einem Kubikzentimeter Zement nehmen dabei einschließlich der Gelporen ein Volumen von etwas mehr als zwei Kubikzentimeter ein [POWERS]. Daraus folgt, dass sich der Kapillarporenraum des Zementsteins während der Hydratation kontinuierlich verringert. Da die Hydratationsprodukte des Zements nur in den noch freien Kapillarporenraum hineinwachsen können, ergibt sich ferner, dass eine vollständige Hydratation des Zements nur möglich ist, wenn beim Anmachen des Leims ein Mindestverhältnis von Wasser zu Zement eingehalten wird [POWERS].

POWERS geht in seinen Ausführungen zur Wasserbindung des Zements von einem notwendigen w/z-Wert von 0,42 für eine vollständige Hydratation aus. Nach STARK et al. liegt dieser Wert bei 0,40. Beide stimmen jedoch mit NEVILLE überein, dass der Schrumpfporenraum, welcher durch die Volumenkontraktion des Wassers entsteht, bei 25 Prozent des Volumens von den Hydratationsprodukten liegt. Diese Information wird in der späteren Modellierung verwendet (siehe Gleichung (6-1)).

2.1.4 Wärmeentwicklung

Mit der Erhärtung des Zementleims ist unvermeidbar eine Freisetzung von Hydrationswärme verbunden, da es sich um einen exothermen Vorgang handelt. Die Summe der Wärmefreisetzung berechnet sich dabei aus den Einzelreaktionen. Dies führt oftmals zu Spannungen in Bauteilen und anschließender Rissbildung [RÖHLING]. Die durchschnittlich freigesetzte Wärmemenge Q kann Tabelle 2-1 entnommen werden. Die Reaktionsenthalpie ΔH ist zusätzlich für jede Reaktion berechenbar beziehungsweise kalorimetrisch messbar.

Tabelle 2-1: Hydrationsbedingte Wärmefreisetzung der Klinkerminerale und anderer Minerale im Portlandzement [GRÜBL et al.]

Kurzform	Bezeichnung	Q [J/g]	Anteil in Portlandzement [M.-%]		
			Höchstwert	Mittelwert	Mindestwert
C ₃ S	Tricalciumsilicat	500	80	63	45
C ₂ S	Dicalciumsilicat	250	32	16	0
C ₃ A	Tricalciumaluminat	870	15	11	7
C ₄ (A, F)	Calciumaluminatferrit	420	14	8	4
CaO	Freies Calciumoxid	1150	3	1	0,1
MgO	Freies Magnesiumoxid	840	4,5	1,5	0,5

Die freigesetzte Wärmemenge richtet sich nach der chemischen Zusammensetzung des Zementes und dessen Feinheit. Werden dem reinen Portlandzement weitere Bestandteile beigemischt und somit das Bindemittelsystem erweitert, dann ist neben dem Hydratationsgrad des Zements ebenso der Reaktionsgrad des

Zusatzstoffes entscheidend für die Wärmefreisetzung Q des gesamten Bindemittels. Die verschiedenartigen Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Komponenten spiegeln sich auch in der Wärmefreisetzungsrates und der Geschwindigkeit der Wärmefreisetzung wider [GRÜBL et al.]. Folglich scheint diese Geschwindigkeit ebenfalls von der Bindemittelzusammensetzung beeinflusst zu werden.

Um das bekannte Problem der Rissbildung, vor allem in massigen Bauteilen, bei denen die Wärme nicht gut entweichen kann, für die praktischen Anwendungen zu reduzieren, werden oft zementersetzende Zusatzstoffe (SCMs) eingesetzt. Diese besitzen ein alternatives Reaktionsverhalten, das weniger, zeitversetzt und/oder gar nicht exotherm abläuft. Insbesondere ist das vergleichsweise langsame reagieren von reaktiven Zuschlagstoffen entscheidend. Sie reduzieren im Allgemeinen die Wärmefreisetzungsrates des gesamten Bindemittels. Die maximale Hydratationswärme kann dahingegen sogar erhöht werden. Diese Erscheinung hat DE LARRARD experimentell nachgewiesen und folgende Enthalpiewerte aufgeführt:

- Microsilica: $\Delta H_{MS} = 870 \text{ J/g}$
- Hüttensand: $\Delta H_{H\ddot{u}s} = 461 \text{ J/g}$
- Steinkohlenflugasche: $\Delta H_{FA} = 570 \text{ J/g}$

Die vielfältig positive Einflussnahme von Betonzusatzstoffen auf den Werkstoff Beton wird selbst in dieser kurzen Übersicht der grundlegenden Zementchemie deutlich hervorgehoben. Die praktische Relevanz ist von immenser Bedeutung und bestärkt die hier angestrebten Ziele der Promotionsschrift, welche sich mit einem tiefergehenden Verständnis über die Reaktivität dieser Stoffe auseinandersetzt. Nachfolgend werden die untersuchten Materialien mit den zugehörigen Reaktionsverhalten grundlegend dargestellt.

2.2 Betonzusatzstoffe und ihr Reaktionsverhalten

In dieser Ausarbeitung werden als Betonzusatzstoffe nicht nur die über den k -Wert Ansatz⁶ auf den w/z -Wert anrechenbaren künstlichen Puzzolane Flugasche und Silicastaub definiert. Vielmehr orientiert sich die Definition an dem gebräuchlichen englischsprachigen Ausdruck Supplementary Cementitious Materials. Sämtliche Zementersatzstoffe werden hier unter dem Begriff der Betonzusatzstoffe zusammengefasst.

Hintergrund dieser Vorgehensweise ist die Tatsache, dass nach DIN EN 197-1 dem Zement als Bindemittel für den Beton noch weitere Hauptbestandteile, wie gebrannter Schiefer, Kalksteinmehl, getemperte natürliche Puzzolane und vor allem Hüttensand beigemischt werden dürfen. Im Anschluss wird dieses Compound zu 100 Prozent als Bindemittel betrachtet und zum Einsatz im Beton als Zement nach Norm definiert.

Somit wird ein Zusatzstoff dadurch in dieser Ausarbeitung so definiert, dass er den reinen Zementklinker ersetzen kann, ohne dass in der Folge das resultierende Pulvergemisch seiner Funktion als Bindemittel für den Werkstoff Beton nicht mehr

⁶ nach DIN EN 206 in Verbindung mit DIN 1045-2

nachkommen kann. Dabei spielt das Reaktionsvermögen des Zusatzstoffs zunächst keine Rolle.

Für eine Beurteilung von Zusatzstoffen und einer Einordnung ihres Reaktionsvermögens eignet sich die Hydraulizität (siehe Abbildung 2-2).

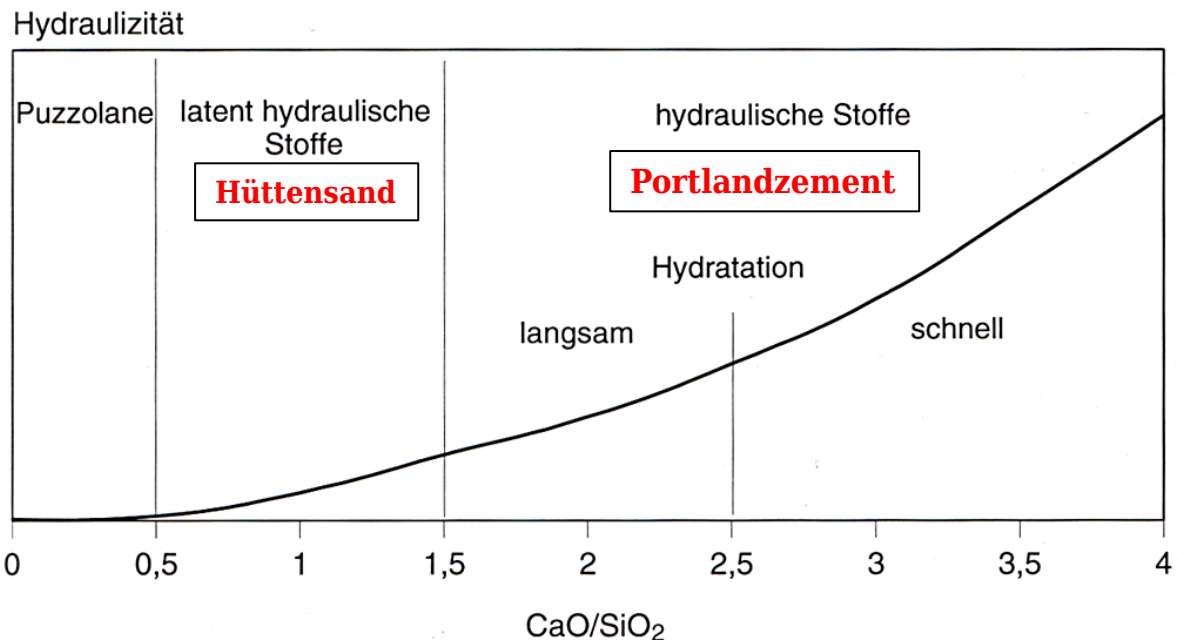


Abbildung 2-2: Darstellung der Hydraulizität nach WESCHE et al.

Tabelle 2-2 gibt eine Übersicht wie Betonzusatzstoffe anhand ihrer chemischen Zusammensetzung und der daraus abgeleiteten Hydraulizität bezeichnet werden können. Entscheidend für die Eingruppierung nach ihren Reaktionseigenschaften ist demnach das Verhältnis von Calciumoxid zu Siliziumdioxid.

Über die tabellarisch aufgeführten Erhärtungsverhalten hinausgehen die folgenden Kapitel zusätzlich auf inerte Gesteinsmehle sowie Metakaoline ein, da diese Stoffe gleichermaßen Teile des ausgearbeiteten Versuchsprogramms sind.

Tabelle 2-2: Einteilung von Zusatzstoffen nach ihrer Hydraulizität

Übersicht der Hydraulizität		
CaO/SiO ₂	Erhärtungsverhalten	Bezeichnung
< 0,50	keine eigenständige Erhärtung	Puzzolanisch
< 1,50	In vertretbarem Zeitraum keine technisch verwertbare Festigkeitsentwicklung	Latent hydraulisch
> 1,50	Eigenständige Erhärtung mit technisch nutzbaren Festigkeiten	Hydraulisch

2.2.1 Künstliche Puzzolane

Bei dem Kurzüberblick über die künstlichen puzzolanischen Stoffe wird in den Unterkapiteln jeweils auf die beiden in der Praxis gebräuchlichsten eingegangen,

welche Silicastaub und Flugasche sind. Da es sich um keine in der Natur vorkommenden Gesteine handelt, sondern um Nebenprodukte der industriellen Produktion, werden sie als künstliche Puzzolane bezeichnet.

Rohstoffcharakteristik und Historie

Im Jahre 1970 erfolgte die erste bauaufsichtliche Zulassung einer Steinkohleflugasche als Zusatzstoff [STARK et al.] und sie darf seit 1984 als Betonzusatzstoff nach Norm in Deutschland eingesetzt werden. Dahingegen wurde Silicastaub⁷ in den skandinavischen Ländern schon in den 1950er Jahren auf seine Wirkung im Beton untersucht und ist dort seit 1976 genormt [STARK et al.].

Flugaschen können entweder kieselsäurereich oder kalkreich sein. Sie entstehen bei der Abscheidung von staubartigen Partikeln bei Verbrennungsprozessen in Kohlekraftwerken. Beim Verbrennen der meist fein gemahlenen Kohle werden die nicht brennbaren, zum größten Teil mineralischen Bestandteile der Kohle, teilweise zu glasigen Partikeln aufgeschmolzen und über die Rauchgase mitgerissen. Durch das Aufschmelzen der Partikel nehmen diese die energetisch günstigste, annähernd kugelige Form an, und erstarren beim Abkühlen in eben dieser Form.

Kieselsäurereiche (alumosilikatische) Flugasche besteht im Wesentlichen aus SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 und besitzt puzzolanische Eigenschaften. Kalkreiche (sulfocalcitische) Flugasche besteht zum Großteil aus SiO_2 , Al_2O_3 , CaO und SO_3 und besitzt ebenfalls hydraulische und puzzolanische Eigenschaften [SCHOLZ et al.]. Der Anteil an kristallinen Aschebestandteilen ist dabei von der Befeuerungsart sowie der Zusammensetzung der verbrannten Kohle abhängig. Der mittlere Korndurchmesser von Flugasche liegt bei 10 bis 30 μm und die Reaktivität hängt wesentlich von der vorliegenden Partikelfinheit ab [SCHULZE].

Silicastaub entsteht als Nebenprodukt bei der Herstellung von Silicium oder Silicium Legierungen. Ursprünglich sollte eine Verwertungsmöglichkeit für das Abfallprodukt gefunden werden. Der sehr hohe Anteil von 85 bis 98 % an amorphem (nicht kristallinen) Siliziumdioxid bewirkt ein sehr ausgeprägtes Reaktionspotenzial. Weitere Bestandteile sind Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O und SO_3 . Eingesetzt werden kann Silicastaub als Pulver oder Suspension. Charakteristisch sind die kugelige Form sowie eine sehr hohe spezifische Oberfläche, welche mit 180000 bis 220000 cm^2/g im Bereich von Zigarettenrauch liegt [GRÜBL et al.] und etwa 100-fach feiner ist als Zement. Um die puzzolanische Wirkung mit einem hohen Wirkungsgrad ausnutzen zu können, müssen die feinen Partikel entsprechend dispergiert werden.

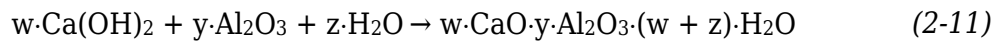
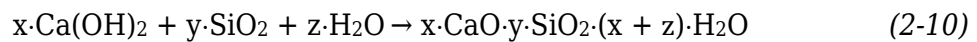
Reaktionsvorgang und Phasenidentifikation

Der für eine puzzolanische Reaktion wichtige röntgenamorphe Anteil (Glasphase) liegt bei Flugasche zwischen 27 und 60 M.-% [HÄRDTL]. Aus der Glasphase können in alkalischer Umgebung ($\text{pH} > 13,1$), wie sie z.B. während der Hydratation von zementhaltigen Materialien vorliegt, Ionen (Si_4+ , Al_3+) herausgelöst werden, die dann für eine puzzolanische Reaktion zur Verfügung stehen [HÜTTL]. Dabei bilden

⁷ Synonym verwendet werden die Begriffe Microsilica, kondensierter Silicarauch, Kieselsäurerauch und Silicafume

sich mit dem bei der Hydratation des Zementes frei werdenden Calciumhydroxid vergleichbare Hydratationsprodukte, wie sie auch bei der Erhärtung von Zement entstehen, d.h. im Wesentlichen Calciumsilikat- (CSH) und Calciumaluminathydratphasen (CAH).

Zugehörige Reaktionsgleichungen ergeben sich nach BENEDIX wie folgt:



Die Koeffizienten betragen nach BENEDIX $x=y=z=1$ und $w=2$. Die puzzolanische Reaktion der Flugasche findet, durch das benötigte alkalische Milieu und dem Lösevorgang der glasigen Bestandteile, etwas zeitversetzt statt [HÜTTL]. Demzufolge ist die Frühfestigkeit von Betonen mit Flugasche geringer und die Nacherhärtung im Gegenzug ausgeprägter als die von rein zementgebundenen Systemen.

Die aufgeführten Reaktionsgleichungen (2-10) und (2-11) zeigen, dass eine puzzolanische Reaktion von Flugasche Calciumhydroxid verbraucht, um festigkeitsbildende Phasen zu entwickeln. Eine grundlegende Eigenschaft aller Puzzolane ist somit ein mehr oder minder hoher Bedarf an Calciumhydroxid zur Phasenausbildung. Da der Gehalt an Calciumhydroxid den pH-Wert der Porenlösung und somit den Bewehrungsschutz im alkalischen Milieu des Betons bestimmt, ist der Maximalgehalt des Betonzusatzstoffs normativ geregelt.⁸

Die Reaktivität von Flugaschen wird in der Literatur nach verschiedenen Kriterien beurteilt (siehe Kapitel 2.3). Jedoch ist die Bestimmung des Umsatzes einer Flugasche ein aussagekräftiges und somit häufig genutztes Reaktivitätsmaß. Dieser Umsatz wird dabei durch die Messung des Calciumhydroxidverbrauchs quantifiziert, der direkt der puzzolanischen Reaktion zugeordnet werden kann. Eine thermogravimetrische Analyse ist dazu dienlich, da der Temperaturbereich, in welchem das gebundene Wasser aus Calciumhydroxid entweicht, klar definiert ist [SCHULZE].

Der Reaktionsmechanismus von Silicastaub unterliegt ebenfalls den zuvor aufgeführten Reaktionsgleichungen, jedoch in stärker ausgeprägter Art und Weise, da er fast ausschließlich aus reaktionsfähiger Substanz besteht. Er bewirkt ein dichteres Gefüge der Mikrostruktur, verbesserte Kontaktzone zwischen Matrix und Gesteinskörnung sowie daraus resultierend erhöhte Festigkeiten [LOCHER]. Aufgrund seiner extremen Korneinheit besitzt er einen sehr hohen Wasseranspruch und ist zumeist auf Spezialanwendungen im praktischen Betonbau beschränkt.

Durch den Einsatz von puzzolanischen Zementersatzstoffen wird der Temperaturanstieg durch die Hydratationswärmeentwicklung vermindert. Zwar erhärten auch diese Stoffe exotherm, jedoch erfolgt die Wärmeentwicklung sehr langsam und fällt

⁸ DIN EN 206 in Verbindung mit DIN 1045-2

damit nicht mit dem Zeitpunkt der maximalen Wärmeentwicklung des Zements zusammen [DESCHNER et al.].

2.2.2 Latent hydraulische Zusatzstoffe

Der Begriff des latent hydraulischen Bindemittels wird in gängigen Lehrbüchern oftmals deckungsgleich mit einem Zusatzstoff beschrieben, dessen hydraulische Eigenschaften zunächst schlummern und angeregt werden müssen, damit eine Phasenausbildung in Verbindung mit Wasser erfolgen kann [NEROTH et al.]. Der gängigste Stoff, welcher dieser Beschreibung entspricht und gleichzeitig eine hohe praktische Relevanz besitzt, ist Hüttensand. Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich demnach in ihrer Gänze auf diesen in DIN EN 15167 geregelten Zusatzstoff.

Rohstoffcharakteristik und Historie

Hüttensande sind ein industrielles Nebenprodukt, welches bei der Roheisenherzeugung durch Abschrecken von Schlacke entsteht. Dies bewirkt, dass sich die Al_2O_3 - und SiO_2 -reichen Bestandteile der Eisenerze beim Schmelzprozess mit dem Kalkzuschlag zu Kalk-Aluminat-Silikaten verbinden und das rasche Abkühlen erzeugt ein glasartiges Material [EHRENBERG-2].

Seit 1862 ist die hydraulische Wirkung von Hüttensanden bekannt [TIGGES]. Der Begriff „Hüttensand“ wurde erstmals in einem Patent von 1902 verwendet. Nachdem verschiedene Bezeichnungen für das Material benutzt wurden, legte der Verein Deutscher Eisenhüttenleute im Jahre 1954 fest, zukünftig ausschließlich den besagten Begriff zu verwenden [EHRENBERG-1].

Ab Anfang der 1870er Jahre wurde Schlackenzement, ein Gemisch aus gemahlenem Hüttensand und Kalkhydrat, hergestellt. Jedoch wurden bald die eingeschränkte Lagerungsfähigkeit und eine geringere Festigkeitsentwicklung im Vergleich zu Portlandzement deutlich. Wird Hüttensand längere Zeit gelagert, so weist er eine erhöhte Anfälligkeit für Glaskorrosion auf [TIGGES]. Zudem wird ein höherer Anteil an Wasser (H_2O) und Kohlenstoffdioxid (CO_2) nachgewiesen. Im Laufe der Lagerung findet eine Vorhydratation im Inneren der Halde statt, da das Material dort schlechter trocknet. Bessere Eigenschaften konnten in Verbindung mit Portlandzement, statt mit Kalkhydrat erreicht werden. Dies lässt sich zum einen auf die alkalische Anregung des Hüttensandes durch den Portlandzement und zum anderen auf einen eigenen Festigkeitsbeitrag vom Portlandzement zurückführen [UEKI].

Deutschland war eines der ersten Länder, in dem Hüttensand auch als Betonzusatzstoff Verwendung fand. Erste Entwicklungen diesbezüglich begannen in den 1920er Jahren und erreichten bis in die Mitte der 1960er Jahren ihren Höhepunkt mit dem sogenannten „Thurament“. Dabei handelt es sich um Hüttensand mit einem geringen Anteil an Anregern, vor allem Gips, der als Betonzusatzstoff verwendet wurde [ASSBROCK].

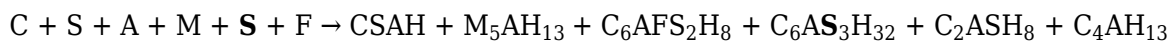
Die Bestandteile des Hüttensandes sind ähnlich denen eines Portlandzementes. Er besteht aus den Hauptkomponenten Calciumoxid (CaO), Siliziumdioxid (SiO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Magnesiumoxid (MgO) sowie den Nebenkomponten

Titanoxid (TiO_2), Eisenoxid (Fe_2O_3), Manganoxid (MnO) und den Alkalien Kaliumoxid (K_2O) und Natriumhyperoxid (NaO_2).⁹

Reaktivitätspotenzial und Phasenidentifikation

Der Hydratationsprozess von Hüttensanden kann als Korrosion beschrieben werden und nach TÄNZER et al. in die Teilschritte Auflösung der Glasstruktur und Bildung von Oberflächenschichten durch Sekundärphasen unterschieden werden. Die Produkte, die während des Hydratationsprozesses entstehen, unterscheiden sich nicht grundlegend von denen bei der Portlandzementhydratation. Primär werden Calciumsilicathydrate (CSH), Hydrotalcit (M_5AH_{13}), Hydrogarnet ($\text{C}_6\text{AFS}_2\text{H}_8$), Ettringit ($\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$) und Calciumaluminathydrat (C_4AH_{13}) gebildet [CHEN et al.].

Aufgrund der hohen Komplexität der einzelnen Hüttensandreaktionen wird die Reaktionsgleichung vereinfacht wie folgt angegeben, wenn die zementchemische Schreibweise angewendet wird:



Die Art und Menge der Oxide im Hüttensand bestimmen maßgeblich die Bildung der Reaktionsprodukte und somit den Hydratationsprozess von Hüttensand [MEINHARD et al.]. Im Gegensatz zur Reaktion von Portlandzement ist das C/S-Verhältnis im Hüttensand zu gering, um selbst Calciumhydroxid ausbilden zu können [METHA et al.]. Die europäische Vorschrift DIN EN 15167 beinhaltet eine Formel für die sogenannte Basizität von Hüttensanden. Auch hier bestimmt das Verhältnis der Oxide untereinander und somit erneut die chemische Zusammensetzung, ob eine normativ korrekte Einsatzmöglichkeit für den zu prüfenden Hüttensand gegeben ist (siehe Kapitel 4.1.3 und dort insbesondere Gleichung (4-1)).

Das Aluminiumoxid im Hüttensand reagiert zunächst zu Ettringit, Hydrogarnet und Hydrotalcit, bevor der bestehende Rest das Silicat in den CSH-Phasen ersetzt [KÖNIG]. Dabei bestimmt das C/S-Verhältnis des ursprünglichen Hüttensandes diese Austauschrate. Ist zusätzlich noch ausreichend Aluminiumoxid vorhanden, so bildet sich Calciumaluminathydrat und Straetlingit (C_2ASH_8) [MEINHARD et al.].

Obwohl die Hydratationsprodukte wenig von denen des reinen Portlandzementes abweichen, ist das C/S-Verhältnis der Calciumsilicathydrate bei der Reaktion von Hüttensand mit Wasser wesentlich geringer. In Kombination mit Portlandzement weist dieses Verhältnis Werte zwischen 1,2 und 1,5 auf [PIETERSEN]. Wird der Hüttensandgehalt im Gemisch erhöht, so sinkt das C/S-Verhältnis und die A/S-Rate in den CSH-Phasen steigt [CHEN et al.]. Des Weiteren benötigen die Reaktionsprodukte von Hüttensand im Allgemeinen mehr Wasser, sodass ein höherer w/b-Wert als bei rein zementgebundenen Systemen für die vollständige Reaktion erforderlich ist.

⁹ DIN EN 15167

Tritt Hüttensand in Kontakt mit Wasser, so bildet sich ein wasserundurchlässiger Überzug von Aluminiumsilicat auf den Hüttensandpartikeln [KÖNIG]. Liegt kein Aktivator vor, wird die Reaktion dadurch gehemmt. Zudem benötigt das Silicat ein Milieu mit einem pH-Wert von über 11,5, um in Lösung zu gehen [MEINHARD et al.]. Als alkalischer Aktivator wird nachfolgend das Calciumhydroxid betrachtet, welches bei der Hydratation von Portlandzement entsteht. Dies entspricht dem zuvor beschriebenen und in Lehrbüchern vertretenen latent hydraulischen Zusatzstoffverhalten.

Jedoch fungiert das Calciumhydroxid des Zementes nicht ausschließlich als Katalysator, sondern dient dem Hüttensand zudem als Reaktionspartner [CHEN et al.]. Das vom Portlandzement gebildete Calciumhydroxid reagiert mit den Ca^{2+} -, AlO_4^{5-} -, Al^{3+} - und SiO_4^{2-} - Ionen aus dem Hüttensand zu neuen CSH- und CSAH-Phasen [LIU et al.]. Des Weiteren findet eine sulfatische Anregung des Hüttensandes durch einem Zement beigefügten Sulfatträger statt [VDZ].

Die Reaktionsprodukte von Zement-Hüttensand-Gemischen setzen sich aus den zuvor genannten Produkten der beiden Ausgangsstoffe zusammen. Dabei variiert der Wassergehalt der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit des Hydratationsgrades. LIU et al. nennen auf der Basis von XRD-Messungen Portlandit und Ettringit als Hauptreaktionsprodukte von hüttensandhaltigen Zementen.

Einen Überblick der wesentlichen Einflussfaktoren auf die Reaktivität von Hüttensand bietet nachfolgende graphische Darstellung (Abbildung 2-3).

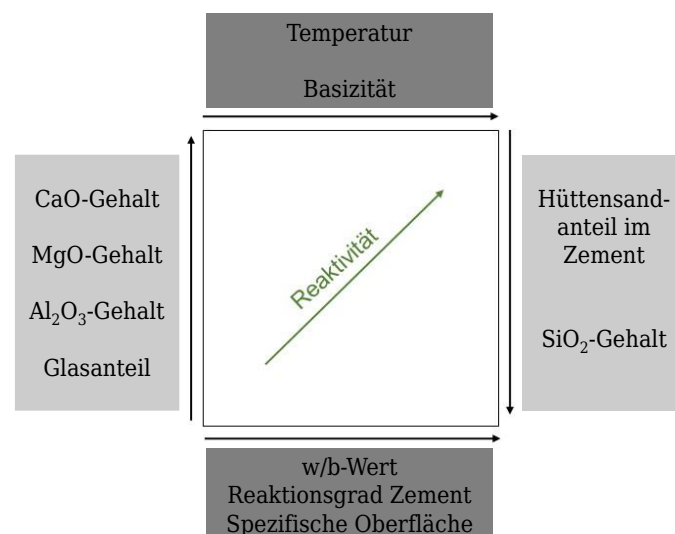


Abbildung 2-3: Einflussfaktoren auf die Reaktivität von Hüttensand [nach WEISE 2018]

Im Allgemeinen weist Hüttensand eine geringere Reaktionsrate als Portlandzement auf. So wurde in aktuellen Forschungsarbeiten festgestellt, dass nach einem Jahr etwa 90 bis 100 % des Portlandzementes und nur 50 bis 70 % des Hüttensandes reagiert haben [CHEN et al.]. Weitere Quellen geben eine Reaktionsrate des Hüttensandes nach 28 Tagen von 30 bis 55 % und nach zwei Jahren von 45 bis 75 % an [MEINHARD et al.]. Diese Betrachtungen gehen in die gleiche Richtung wie die

Zielsetzung dieser Ausarbeitung und versuchen die Effektivität eines Zusatzstoffs im zementgebundenen System zu beurteilen.

Der Reaktionsgrad ist von einigen Faktoren abhängig, wie beispielsweise dem w/b-Verhältnis, der Austauschrate mit Zement sowie der Nachbehandlungsdauer und -temperatur. Wird die Nachbehandlungstemperatur erhöht, so steigt die Reaktivität des Hüttensandes ähnlich wie es bei Zement der Fall ist [KÖNIG]. Gleiches lässt sich zudem bei steigendem w/b-Wert (von 0,35 auf 0,50) beobachten, da für die Bildung der Hydratationsprodukte mehr Platz zur Verfügung steht [LIU et al.]. Wird die Austauschrate des Hüttensandes zum Zementanteil verringert (von 50 M.-% auf 30 M.-%), so ist eine gesteigerte Reaktivität aufgrund eines verhältnismäßig höheren Alkaligehaltes zu vermerken. Diese Beobachtung lässt sich außerdem durch einen höheren pH-Wert bei erhöhtem Gehalt an Portlandzementklinker erklären [WANG et al.].

Die Versuchsreihe der vorliegenden Arbeit untersucht, bedingt durch das dem hydraulischen sehr ähnliche Reaktionsverhalten des Hüttensands, Austauschraten ϕ von 3 bis 95 Prozent (siehe Kapitel 5).

Wärmeentwicklung und Reaktionskinetik

Beim Einsatz von Hüttensand läuft die Hydratation des Zementes langsamer und unter einer geringeren Wärmeentwicklung ab [EHRENBURG-2]. Die geringere Gesamtwärmeentwicklung bei der Reaktion kann bei hüttensandhaltigen Zementen auf den geringeren Anteil an Portlandzementklinker zurückgeführt werden [LIU et al.]. Betrachtet man die Wärmefreisetzung der Klinkermineralien (Tabelle 2-1), dann erscheint die beschriebene Reduzierung des Klinkeranteils folgerichtig eine verringerte Wärmeentwicklung während der Hydratation zu bewirken. Insbesondere geschuldet der Tatsache, dass der Reaktionsprozess des Hüttensands eher als Korrosion beschrieben werden kann, bei der ein Herauslösen von Ionen und somit die Wechselwirkung der glasigen Oberfläche mit dem Medium Wasser stattfindet. Dieser Vorgang bildet Phasen aus, jedoch ohne dabei intensiv exotherm zu wirken [TIGGES]. Wärme wird freigesetzt, jedoch über einen längeren Zeitraum.

Im Allgemeinen dient Wärme als Aktivierungsenergie für Reaktionen. Nach der Arrhenius-Gleichung verdoppelt oder verdreifacht sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung der Temperatur um 10 °C [BENEDIX].

Damit Hüttensand zur Festigkeitsentwicklung im Zement beitragen kann, muss sich seine Glasstruktur instabil gegenüber basischen Angriffen verhalten. Als Grundvoraussetzung dafür werden entmischte Bereiche im Hüttensandglas angesehen [DAfStb 2007]. Einen wesentlichen Beitrag zur Festigkeitsentwicklung liefert Ettringit, für dessen Bildung der Anteil an Aluminium im Hüttensand eine entscheidende Rolle spielt. Bei der anfänglichen Reaktion mit Magnesium zu hydrotalkitähnlichen Phasen wird dieser verbraucht [VDZ]. Das überschüssige Aluminium reagiert zum einen zu Ettringit, zum anderen mit Silicathydrogelen zu Alumosilicathydraten, welche eine Barriere für das Eindringen von Wasser in das Hüttensandglas bilden [KÖNIG]. Hohe Aluminiumgehalte verringern dadurch die Glaskorrosion sowie die Bildung von plastischen Gelen und erhöhen somit die Frühfestigkeit der Zemente. Im Umkehrschluss weisen aluminiumarme und

siliziumreiche Hüttensande durch die Bildung von Korrosionsprodukten geringere Frühfestigkeiten auf [KÖNIG].

2.2.3 Trass und inerte Gesteinsmehle

Trass gehört zu den natürlichen Puzzolanen, welcher aus vulkanischem Tuffgestein gewonnen wird. Trass besteht mineralogisch aus glasigen und kristallinen Phasen sowie chemisch überwiegend aus Siliziumdioxid (Kieselsäure) und Aluminiumoxid (Tonerde). Zusätzlich besitzt er geringe Anteile an Alkalien, Eisenoxid und physikalisch sowie chemisch gebundenem Wasser. Eine Anrechenbarkeit über den k-Wert Ansatz ist nicht zulässig, sodass Trass im Regelfall lediglich als Zumahlstoff in CEM IV Zementen eingesetzt wird.

Das Reaktivitätspotenzial von Trass beruht in erster Linie auf dem Vorhandensein von reaktionsfähigem Siliziumdioxid [LORENZ et al.].¹⁰ Falls dieses in amorphem Zustand und nicht in kristalliner Form vorliegt, dann ist entsprechend der Gleichung (2-10) die puzzolanische Phasenausbildung durch Verbrauch von Calciumhydroxid möglich. Da Trass aus natürlich vorkommenden vulkanischen Tuffgesteinen besteht, wird es als natürliches Puzzolan bezeichnet.

Zumahlstoffe wie Kalksteinmehle und Quarzmehle werden als inert beziehungsweise quasiinert bezeichnet, da sie im Laufe der Zementhydratation kein eigenes oder ein vernachlässigbar kleines eigenes Reaktionsvermögen entwickeln. Sie dienen normativ lediglich als Füller und können nicht auf den w/z-Wert angerechnet werden.

Erfüllt ein Kalksteinmehl die Anforderungen, um einem Zement als Zumahlstoff (L, LL) zugegeben zu werden, dann ändert sich dieser Sachverhalt.

Die zu erfüllenden Anforderungen nach BENEDIX sind:

- Der CaCO_3 -Gehalt muss mindestens 75 % betragen.
- Der Tongehalt darf nach DIN EN 933-9 1,20 g/100g nicht übersteigen.
- Der TOC-Wert nach DIN EN 13639 muss für LL kleiner 20 % und für L kleiner 50 % ergeben.

So wird ein mit Kalksteinmehl versetzter Portlandzement in der Betontechnologie noch immer als voll reaktiver Zement beurteilt, der lediglich in der Nomenklatur als Kompositzement bezeichnet wird. Dennoch besitzt er als Zement im eigentlichen Sinne einen k-Wert von 1. Dahingegen ist eine Zugabe von Kalksteinmehls direkt im Mischungsentwurf des Betons nur als Füllstoff zulässig, was einem k-Wert von 0 entspricht. Diese Regelung ist wenig nachvollziehbar, insbesondere bei Betrachtung der geltenden Anforderungen an einen Kalkstein, um als Zumahlstoff eingesetzt zu werden. Diese bestimmen die Reaktivität oder Phasenausbildung in keiner Weise. Die vorliegenden Regelungen bedürften aus Autorensicht dringend einer grundlegenden Überarbeitung.

¹⁰ DIN 51043 gibt lediglich eine Vorgabe über den Anteil an SiO_2 vor. Jedoch bleibt eine Unterteilung in amorphe oder kristalline Bestandteile aus. Dies stellt aus Autorensicht keine zielführende Vorgehensweise bei der Normierung dar.

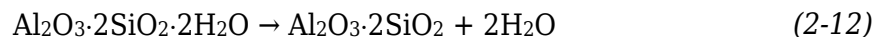
2.2.4 Metakaoline

Metakaolin entsteht durch die Entwässerung (Kalzinierung) des Tonminerals Kaolinit oder kaolinreicher Tone bei Ofentemperaturen von 500 bis 800 °C [LOCHER et al.]. In der betontechnologischen Praxis innerhalb Deutschlands finden Metakaoline, aufgrund einer fehlenden Verankerung in entsprechenden Normen, bisher nur wenig Anwendung. Somit zeichnet sich eigentlich ein immenses ungenutztes Potenzial für diese natürlichen Rohstoffe ab, welche durch Kalzinierung puzzolanische Eigenschaften erreichen können.

Die aufgeführten Brenntemperaturen liegen weit unter denen von Zement, was einen weniger energieintensiven Produktionsprozess erwarten lässt. Zudem wird bei der Kalzinierung, im Gegensatz zur Entsäuerung des Kalksteins bei der Zementproduktion, keine produktionsbedingte CO₂-Freisetzung notwendig. Die reichlich vorkommenden, oberflächennahen Tongemische stellen eine besonders vielversprechende, zukunftsorientierte Ressource zur nachhaltigen Verwendung als neuartige Zementersatzstoffe dar [BEUNTNER].

Rohstoffcharakteristik und Reaktionsvorgänge

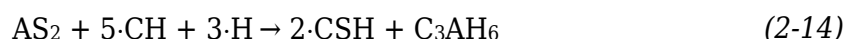
Metakaolin besteht zu etwa 54 M.-% aus SiO₂ und zu 41 M.-% aus Al₂O₃ [SCHOLZ et al.]. Gewonnen wird es aus dem Mineral Kaolinit (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O) und besitzt eine dioktaedrische Zweischichtstruktur, bestehend aus SiO₄-Tetraedern und AlO₆-Oktaedern. Bei der beschriebenen thermischen Behandlung werden Hydroxyl-Ionen aus der Oktaederschicht abgespalten (Dehydroxylierung) und die kristalline Struktur des Kaolinites wird in eine ungeordnete Struktur, bezeichnet als Metakaolin, übergeführt [BEUNTNER]. Nachfolgend ist die zugehörige Reaktionsgleichung aufgeführt:

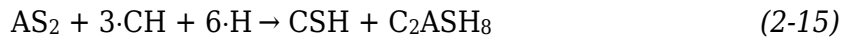


Metakaolin wirkt ähnlich dem Silicastaub als ein hochreaktives Puzzolan in zementösen Systemen und besitzt eine wesentlich höhere Feinheit als übliche Betonzusatzstoffe. Bei Dosierungen zwischen 10 M.-% und 20 M.-% und w/z-Werten kleiner als 0,50 wurde eine deutliche Festigkeitssteigerung, insbesondere der Frühfestigkeiten bis zu sieben Tagen, ermittelt [CURCIO et al.].

Die Reaktionsmechanismen von Metakaolin sind wie bei der puzzolanischen Reaktion von dem Gehalt an Calciumhydroxid abhängig und bilden ebenfalls CSH-Phasen und Calciumaluminatphasen aus. Wird die bekannte Kurzschreibweise der Zementchemie genutzt, dann ergibt sich aus obiger Gleichung für Metakaolin die Bezeichnung AS₂.

MURAT beschreibt folgende Gleichungen für die stattfindenden Reaktionsprozesse:





Die Entstehung kristalliner Reaktionsprodukte hängt vom AS_2/CH -Verhältnis und der Temperatur ab. In Systemen, welche mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aktiviert wurden, bilden sich in den ersten 24 Stunden die zuvor genannten Hydratphasen aus. Die innerhalb von 72 Stunden ablaufenden thermochemischen Prozesse sind exotherme Reaktionen, deren Kinetik maßgeblich von der Verfügbarkeit und den Eigenschaften der Aktivator-Lösung abhängig ist [BEUNTNER].

2.3 Gängige Testmethoden zur Bestimmung der Reaktivität

Dieses Kapitel gibt eine kurze Übersicht über gängige Testmethoden zur Identifikation der Reaktivitätseigenschaften von Puzzolanen oder pulverförmigen Feststoffen. Meist beruhen diese Verfahren auf der Fähigkeit der untersuchten Stoffe durch die Anwesenheit eines Aktivators in Reaktion zu gehen. Dabei liegt ein klarer Fokus der gängigen Untersuchungsmethoden auf der Quantifizierung der in den Feststoffen enthaltenen SiO_2 - und Al_2O_3 -Verbindungen, da diese mit Portlandit in der puzzolanischen Reaktion festigkeitssteigernde Hydrate¹¹ ausbilden. In Abwesenheit von Calciumionen bilden sich durch Zugabe eines Alkalihydroxids dreidimensionale alumosilicatische Polymernetzwerke aus [VOGT et al.].

Diese puzzolanische Reaktivität kann auf indirektem oder direktem Wege bestimmt werden. Direkte Methoden beschreiben unmittelbar die stattfindende chemische Reaktion des Calciumhydroxids mit dem untersuchten Zusatzstoff. Verbraucht der chemische Prozess während seines Ablaufs Calciumhydroxid beziehungsweise Kalk, dann kann dies anhand der direkten Methoden quantifiziert werden und somit ein Rückschluss auf das Reaktionsvermögen des Materials erfolgen. Hierfür kommen regelmäßig die Röntgendiffraktometrie (siehe Kapitel 4.4.1), die Thermogravimetrie (siehe Kapitel 4.3.1) oder die nachfolgend erläuterten Chapelle- beziehungsweise Frattini-Tests sowie die Untersuchung der Ionenlöslichkeit zum Einsatz.

Die indirekten Methoden dienen zur Bestimmung physikalischer Kenngrößen eines reaktiven Feststoffs, welche indirekte Informationen über dessen Reaktivität geben. Hierzu zählen beispielsweise die Hydratationswärmeentwicklung oder die elektrische Leitfähigkeit. Gebräuchliche indirekte Methoden sind die Bestimmung eines Aktivitätsindex oder die differential-kalorimetrische Untersuchung mittels Wärmeflusskalorimetrie an Portlandzement-Zusatzstoff-Gemischen im Vergleich zu Referenzmischungen bestehend aus Portlandzement-Quarzsand-Gemischen. Nachteil dieser indirekten Methoden ist, dass sie keine Informationen über den eigentlichen Ablauf der puzzolanischen Reaktion oder dessen chemischen Ursachen geben können, da das Untersuchungsergebnis insbesondere von der Erhärtungscharakteristik des Zements und der Mischungszusammensetzung der Probe abhängt.

¹¹ in dieser Ausarbeitung unter CSH* Phasen zusammengefasst

2.3.1 Direkte Methoden

Frattini-Test

Die Durchführung des Frattini Tests ist in der DIN EN 196-5 „Prüfverfahren für Zement – Teil 5: Prüfung der Puzzolanität von Puzzolanzementen“ beschrieben. Dort ist explizit aufgeführt, dass der Test nicht für die Prüfung der Puzzolanität von Puzzolanen und ebenfalls nicht für Portlandpuzzolanzemente geeignet ist, sondern lediglich für Puzzolanzemente. Dennoch wird der Test in der Forschung für die Überprüfung der Puzzolanität eines Zusatzstoffes eingesetzt und ist als geeignetes Verfahren beschrieben [BUCHWALD et al.].

Beim Frattini Test erfolgt eine Beurteilung der Reaktivität über die Konzentration von Calciumionen einer aufgeschlämmten Puzzolan-Zement-Probe. Es wird ein direkter Vergleich mit einer gesättigten Kalklösung durchgeführt, welche die gleiche Alkalität besitzt. Die Prüfung gilt als bestanden, wenn die Konzentration an gelösten Calciumionen geringer ist als die Sättigungskonzentration.

Dafür werden 20 g einer Probe angefertigt. Diese besteht zu 80 % (16 g) aus Portlandzement und zu 20 % (4 g) aus dem zu testenden Zusatzstoff. Die Probe wird mit 100 ml destilliertem Wasser versetzt und in einem Behältnis direkt im Anschluss luftdicht verschlossen und für mindestens 8 Tage bei konstant 40 °C gelagert. Abschließend wird die Probe gefiltert und auf ihre Ionenkonzentration hin untersucht.

Um die Konzentration bestimmen zu können, bedient man sich dem Prinzip der Titration (Abbildung 2-4, links). Dieses Prinzip kann wie folgt zusammengefasst werden [KNOBLAUCH & SCHNEIDER]:

1. Maßlösung mit bekannter Konzentration (z.B. 0,1 mol/l Salzsäure) wird angesetzt.
2. Eine festgelegte Menge der Probe plus Indikator zum Farbwechsel bei neutralem pH-Wert ergibt die Probelösung.
3. Wenn die Lösung neutral wird und den vorgegebenen pH-Wert erreicht, findet ein Farbwechsel statt und es gilt das Teilchengleichgewicht. Somit kann die Hydroxidionen-Konzentration sowie die Calciumoxidionen-Konzentration wie folgt berechnet werden:

$$c = \frac{n}{V}$$

n = Teilchenanzahl

c = Konzentration

V = Volumen

Die Konzentrationen an Hydroxid- und Calciumionen legen einen Punkt fest, der die Löslichkeit von Calciumionen in Abhängigkeit vom Hydroxidionen-Gehalt in der Lösung bei einer Temperatur von 40 °C angibt. Dieser wird in dem normierten Diagramm (Abbildung 2-4, rechts) eingetragen und evaluiert.

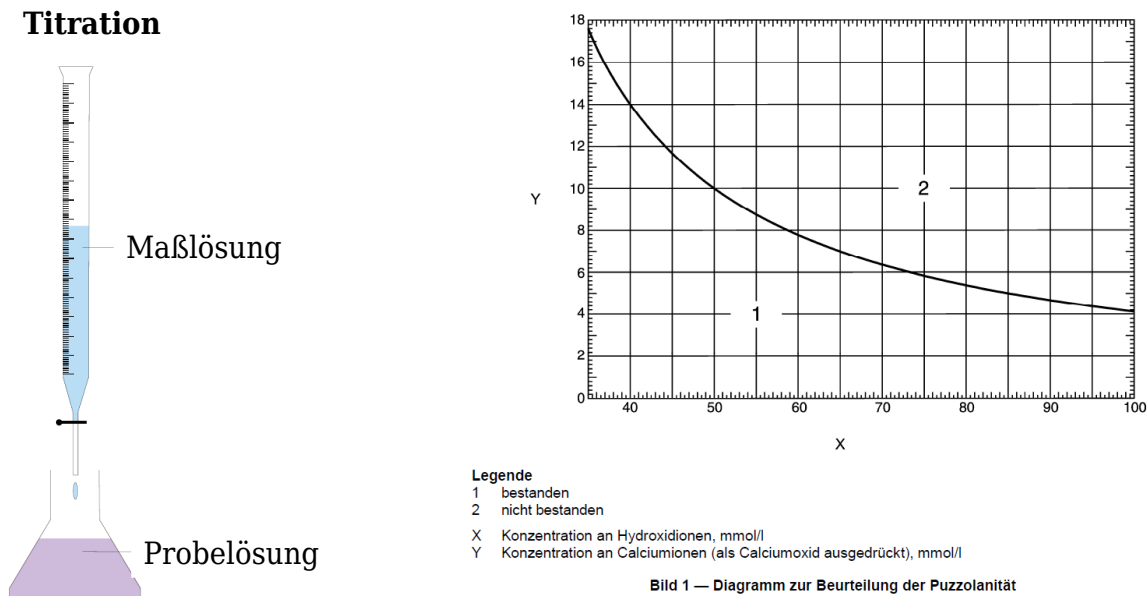


Abbildung 2-4: links: Prinzip der Titration; rechts: Diagramm zur Beurteilung der Puzzolanität nach DIN EN 196-5

Chapelle-Test und modifizierter Chapelle-Test

Der Chapelle-Test ist in Frankreich eine Standardmethode zur Kennzeichnung von Metakaolinen [FERRAZ et al., NF P 18-513]. In Brasilien wird der Test nicht nur für Metakaoline, sondern ebenfalls für andere puzzolanisch reagierende Materialien angewendet [QUARCIONI et al.]. Der modifizierte Chapelle-Test ist ein direktes, beschleunigtes Verfahren zur Bestimmung des Kalkhydratverbrauchs eines Puzzolans. Er unterscheidet sich zum Originaltestverfahren, welches 1958 von Chapelle vorgeschlagen wurde, durch das Verhältnis von gebranntem Kalk zu Puzzolan. Dieses liegt im modifizierten Fall bei 2:1 und im ursprünglichen Verfahren bei 1:1 [QUARCIONI et al.].

Der Chapelle-Test bestimmt in der Einheit [mg] das durch das Puzzolan gebundene CaO. Nach Definition der französischen Norm müssen Stoffe mit puzzolanischen Eigenschaften mindestens dazu in der Lage sein, 650 mg/g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu binden.

Hierfür wird zunächst eine Suspension aus 1 g des zu untersuchenden Puzzolans, 2 g gebranntem Kalk (CaO) und 250 ml destilliertem Wasser hergestellt [NF P 18-513]. Diese Suspension wird mit einem Magnetrührer für 16 Stunden bei 90 °C gerührt. Im Anschluss wird der Suspension 250 ml einer Zuckerlösung (240 g/l Zucker) zugegeben, um die Reaktionen zu stoppen [QUARCIONI et al.]. Nach der Filterung der Probe erfolgt die Bestimmung der Hydroxid-Ionen-Konzentration analog zum Frattini Test mittels Titration (siehe Abbildung 2-4). Beurteilt wird im Anschluss das puzzolanische Bindungsvermögen durch die Über- oder Unterschreitung des zuvor erläuterten Grenzwerts.

Ionenlöslichkeit

Um die Reaktivität eines pulverförmigen Materials auszumachen, spielt die Menge an Si- und Al-Atomen eine Rolle, welche für eine mögliche Reaktion zur Verfügung steht. Bedingt ist dies durch die Reaktionsmechanismen möglicher Zusatzstoffe in

zementgebundenen Systemen (siehe Kapitel 2.2). Hierbei ist entscheidend inwieweit diese Atome in einer löslichen beziehungsweise kristallinen Form vorliegen, da diese Eigenschaft die Reaktionsbereitschaft bestimmt.

Um die Ionenlöslichkeit zu bestimmen, werden 150 mg des zu bewertenden Stoffes bis zur Massenkonstanz bei 105 °C im Ofen getrocknet. Anschließend wird die Probe mit einer 10 %-ig konzentrierten Natronlauge (NaOH Lösung) gemischt und für eine Zeitspanne von 24 bzw. 48 Stunden bei 60 °C in einem Schüttelgerät verschlossen homogenisiert. Danach werden 2 ml entnommen und die freigesetzte Menge an Si^{4+} , Al^{3+} und Ca^{2+} mit Hilfe optischer Atomemissionsspektrometrie bestimmt [LOTHENBACH et al.].

Die gängigste Methode in der Zementchemie ist die ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry). Sie beruht auf der Fähigkeit eines chemischen Elements, durch Anregung von 8000 K heißem Plasma elektromagnetische Strahlung zu emittieren [HERTEL et al.]. Durch diese Anregung werden Valenzelektronen für kurze Zeit auf ein instabiles, höheres Energieniveau versetzt und der Energieunterschied kann durch elektromagnetische Strahlung in Form von ultraviolettem Licht sichtbar gemacht werden [HERTEL et al.]. Hierbei besitzt jedes chemische Element einen charakteristischen Bereich in diesem Lichtspektrum.

Allgemein gilt, dass die Intensität der Linien in dem emittierten Licht des Spektrums Aufschluss über die Konzentration des Elements in der Probe geben kann [HERTEL et al.]. Somit können die reaktionsfähigen Teile eines Zusatzstoffes identifiziert und quantifiziert werden. Ein wichtiger Teilaspekt der Reaktivität kann dadurch beleuchtet werden, allerdings durch dieses sehr kostenintensive und komplexe Untersuchungsverfahren.

2.3.2 Indirekte Methoden

Aktivitätsindex nach DIN EN 450-1

Der Aktivitätsindex nach DIN EN 450-1 „Flugasche für Beton – Teil 1: Definition, Anforderungen und Konformitätskriterien“ gehört zu den indirekten Prüfmethoden, da er die Druckfestigkeiten von Mörtelprismen bestimmt und dadurch einen Festigkeitsindex festlegt. Diese möglichen Veränderungen der Festigkeiten können jedoch unterschiedliche Hintergründe haben, welche hier bei dieser Art der Datenauswertung nicht differenziert werden. Ob ein Wandel der Festigkeit auf zusätzliche Hydratphasen oder auf Füllereffekte zurückzuführen ist, bleibt bei diesem normativen Versuch ungeklärt.

Es werden entsprechend DIN EN 196-1 Mörtelprismen hergestellt. Die Referenzmischung enthält 1350 g Normsand, 450 g Portlandzement und 225 ml Wasser. Bei der zusatzstoffmodifizierten Mischung werden 20 M.-% des Zements durch den zu untersuchenden Zusatzstoff ersetzt. Durch den häufig abweichenden Wasseranspruch eines Zusatzstoffs von dem des Prüfzements, schlagen DONATELLO et al. vor, das w/b-Verhältnis der Vergleichsmischung anzupassen und ein konstantes Ausbreitmaß nach DIN EN 1015-3 festzulegen, welches von sowohl von der Referenz- als auch von der Prüfmischung zu erreichen ist.

Anschließend werden die Mörtelprismen nach 24 Stunden ausgeschalt, 6 Tage unter Wasser gelagert und anschließend bis zum Prüftermin unter Normklima (20 °C und 65 % Luftfeuchte) an der Luft gelagert. Untersucht werden schließlich das Verhältnis beziehungsweise die Veränderungen der Druckfestigkeiten durch die Zugabe eines Zusatzstoffs. Dies geschieht durch die Prüfung der Mörtelprismen im gleichen Alter.

Als Indikator für die Leistungsfähigkeit eines Zusatzstoffes kann der Aktivitätsindex RI nach Gleichung (2-16) herangezogen werden.

$$RI = \frac{R_{c,a}}{R_{c,ref}} \cdot 100 \% \quad (2-16)$$

Mit $R_{c,a}$: Druckfestigkeit in N/mm² von genormten Mörtelprismen mit einem Bindemittelanteil bestehend aus 80 M.-% Zement und 20 M.-% SCM.

Mit $R_{c,ref}$: Druckfestigkeit in N/mm² von genormten Mörtelprismen mit einem Bindemittelanteil bestehend aus 100 M.-% Zement.

Nach 28 Tagen muss der Aktivitätsindex mindestens 75 % und nach 90 Tagen mindestens 85 % betragen, um die normativen Anforderungen zu erfüllen. Die Prüfvorschrift weist allerdings darauf hin, dass das Ergebnis der Prüfung des Aktivitätsindex keine direkten Informationen über den Festigkeitsbeitrag der Flugasche im Beton liefert. Ferner ist die nach Normung mögliche Verwendung von Flugasche in Beton nicht auf das Mischungsverhältnis, das bei diesen Prüfungen angewendet wird, begrenzt.

Aktivitätsindex nach DIN EN 15167-1

In der Norm „Hüttensandmehl zur Verwendung in Beton, Mörtel und Einpressmörtel – Teil 1: Definitionen, Anforderungen und Konformitätskriterien“ ist ebenfalls ein Aktivitätsindex aufgeführt, der die Entwicklung von Druckfestigkeiten vergleicht. In diesem Fall das Verhältnis (in %) der Festigkeiten von im gleichen Alter geprüften genormten Mörtelprismen, die einen Massenanteil von 50 % Prüfzement und 50 % Hüttensandmehl enthalten, und ausschließlich mit Prüfzement hergestellten Mörtelprismen. Die Druckfestigkeiten sind nach DIN EN 196-1 zu bestimmen, wobei das Verhältnis von Wasser zu Bindemittelgemisch und der w/z-Wert jeweils 0,50 betragen müssen.

Dieser Hüttensand-Aktivitätsindex muss nach 7 Tagen mindestens 45 % und nach 28 Tagen mindestens 70 % betragen.

Wärmeflusskalorimetrie

Durch Leitung, Konvektion oder Strahlung kann die übertragene Wärmemenge Q in einem Kalorimeter gemessen werden. Alle physikalischen, chemischen und biologischen Prozesse beruhen auf einer messbaren Veränderung der Enthalpie. Aus diesem Grund gibt es viele sich in ihrer Funktionsweise unterscheidende Arten von Kalorimetern, welche im Bereich der zementös gebundenen Systeme regelmäßig eingesetzt werden.

Das in DIN EN 196-8 beschriebene Lösungsverfahren zur Bestimmung der Hydratationswärme wird aufgrund der komplizierten Gerätschaften und der

Verwendung von Säuren nur wenig praktiziert. Zudem erscheint die Tauglichkeit für Zusatzstoffmodifizierte Systeme, aufgrund der nicht kontinuierlichen Messung, fraglich. Das teiladiabatische Verfahren nach DIN EN 196-9 ist für Frischmörtel vorgesehen und soll auf der Basis der Temperaturentwicklung die freigesetzte Wärmemenge bestimmen.

Während die thermogravimetrischen und differenzkalorimetrischen Messungen (siehe Kapitel 4.3) derzeit eher dem Stand der Forschung zuzuweisen sind, ist die isotherme Wärmeflusskalorimetrie bereits etablierter und befindet sich in einem vornormierten Stadium. Derzeit existiert das Dokument DIN CEN/TR 16632 beziehungsweise in der deutschen Fassung DIN SPEC 18087, in welchem Stand der Technik und Empfehlungen für die Bestimmung der Hydratationswärme von Zement durch isotherme Wärmeflusskalorimetrie festgehalten sind. Zukünftig soll die Vorschrift DIN EN 196-11 eine europaweite Regelung für diese Art der Untersuchungsmethodik festlegen.

Ein isothermes Wärmeflusskalorimeter, welches zur Bestimmung der Reaktivität von Zusatzstoffen herangezogen wird [HEMMINGER, HÖHNE et al.], besteht aus einer thermo-statischen Wärmesenke, auf der zwei Wärmeflussensoren angebracht sind (siehe Abbildung 2-5) [WIDMANN et al.]. Dadurch kann eine konstante Proben temperatur gewährleistet werden, was dem Prinzip der isothermen Kalorimetrie entspricht.

Findet eine Wärmeentwicklung der zu untersuchenden Probe statt, sorgt der direkte Kontakt mit den Wärmeflussensoren dafür, dass der notwendige Wärmeabfluss gemessen werden kann. Eine inerte Referenzprobe wird in Kontakt mit dem zweiten Wärmeflussensor platziert. Der Messwert des Kalorimeters ergibt sich aus der Differenz der Werte, welche die Wärmeflussensoren der Probe und der Referenz messen.

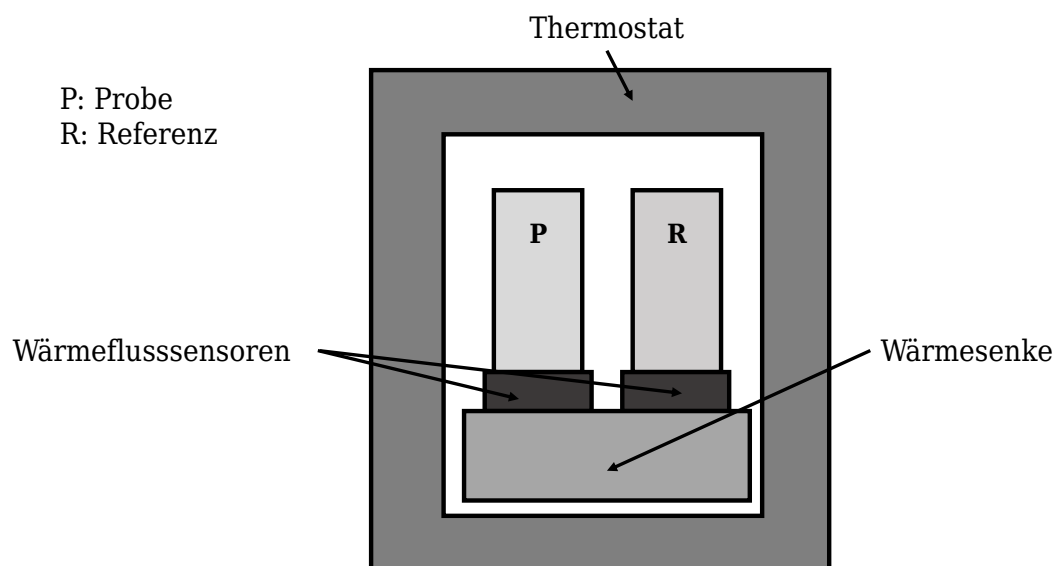


Abbildung 2-5: Aufbau und Messprinzip eines isothermen Wärmeflusskalorimeter

Die gerätezugehörigen Ampullen werden mit ungefähr 15 Gramm Leim befüllt, dessen Zusammensetzung dem zu untersuchenden Zement-Zusatzstoff-Verhältnis

entspricht. Die Proben sind direkt auf einer dafür konzipierten Vibrations-einrichtung zu vermengen und anschließend mit Halteklammern und Hebwerkzeug (Abbildung 2-7) in die Messkanäle einzuheben.

Die Gerätesoftware zeichnet die Wärmeflusskurven auf und ermöglicht die Evaluierung der Hydratationsenthalpien und somit die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit und Intensität durch die Zugabe von Zusatzstoffen. Die empfohlene Messdauer beträgt in Anbetracht der üblichen Kennwerte für Hydratationswärmeentwicklung und in Anlehnung an DIN SPEC 18087 sieben Tage.



Abbildung 2-6: Wärmeflusskalorimeter



Abbildung 2-7: Probenplatzierung

2.4 Existierende Modelle über die Reaktivität

Bereits seit vielen Jahren existieren Modelle zur Bestimmung von Reaktivitätseigenschaften. Oftmals prognostizieren diese jedoch nur die Phasenausbildung für rein zementgebundene Systeme ohne Zusatzstoffe. Zudem funktionieren Sie überwiegend theoretisch und bedienen sich keiner versuchsbasierten Daten. Dies ist aus Autorensicht das andere Extrem der Baustoffforschung, welche sie auf der gegenüberliegenden Seite zur reinen Messung und dem Vergleich von physikalischen Kennwerten des Werkstoffs befindet. Genau in diesem Zwischenraum siedeln sich die Überlegungen der vorliegenden Ausarbeitung an. Um eine hinreichende Abgrenzung zu dem Stand des Wissens in diesem Bereich herzustellen, gibt dieses Kapitel einen kurzen Überblick über die aus Autorensicht wichtigsten bestehenden Modelle über die Reaktivität.

2.4.1 Hymostruc

Hymostruc ist ein Akronym und steht für **H**ydration, **M**orphology und **S**tructure. Das sich dahinter befindliche Modell ist ein programmierter 3D-Code, mit dem die Hydratationsentwicklung einer virtuellen Mikrostruktur zementgebundener Materialien simuliert werden kann [UKRAINCZYK 2014 et al., KOENDERS, VAN

BREUGEL]. Das Modell basiert auf einer 3D-Schematik und berechnet die Entwicklung der Mikrostruktur in Abhängigkeit von der Partikelgrößenverteilung, dem Wasser-Zement-Verhältnis, der chemischen Zusammensetzung und der Mischtemperatur für Portlandzement- oder Kompositzementmischungen [UKRAINCZYK 2012 et al.]. Die Prozesse, die während der Hydratationsreaktion ablaufen, lassen sich in verschiedene Kategorien unterteilen. Darunter befinden sich morphologische, physikalische, chemische und thermodynamische Interaktionen. Im Hinblick auf die Entwicklung des zementösen Gefüges haben alle diese Einflussfaktoren ihre eigene Charakteristik und wirken auf die Hydratationsreaktion in bestimmter Weise ein.

In Hymostruc werden diese Prozesse zusammen mit den bei der Hydratation auftretenden Partikelwechselwirkungen in der Form modelliert, dass eine Phasenentwicklung prognostiziert werden kann. Innerhalb des Modells ist Portlandzementklinker die primäre reaktive Verbindung (Abbildung 2-8, links). Kürzlich wurde das Modell jedoch erweitert und ist nun geeignet, die Hydratationsreaktionen von Portlandzementen zu simulieren, die mit Hüttensand, Silikastaub oder Füllstoffen vermischt sind (Abbildung 2-8, rechts).

Eine detaillierte Beschreibung der spezifisch technischen Umsetzung des Modells und der zugrunde gelegten chemischen und physikalischen Gesetzmäßigkeiten geht für diese Ausarbeitung zu sehr in die Tiefe. Wie die Hydratation von rein zementgebundenen und zusatzstoffmodifizierten Systemen in Hymostruc berücksichtigt ist, kann den Ausarbeitungen von VAN BREUGEL, KOENDERS, UKRAINCZYK et al. entnommen werden.

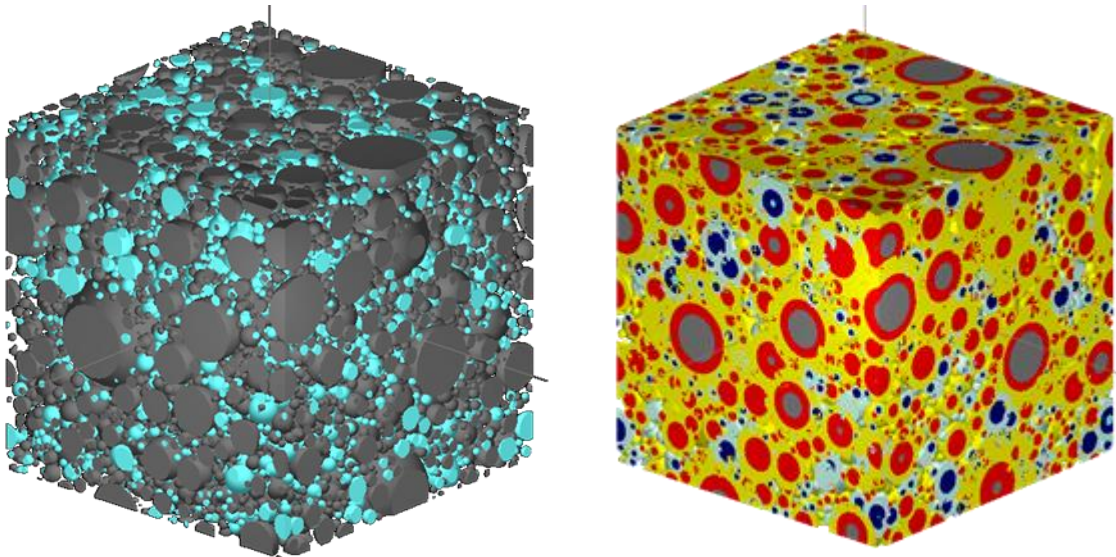


Abbildung 2-8: virtuelle 3D Mikrostruktur von Zementleim mit einem w/b-Wert von 0,45;
links: Zementleimmischung mit 400 kg/m³ Portlandzement ($\alpha_t=0,84$); rechts:
Leimmischung mit 500 kg/m³ Kompositzement mit 20 % Puzzolane ($\alpha_t=0,70$, $\beta_t=0,93$)

Das Modell beschreibt die Vorgänge der Hydratation sehr detailliert. Es besitzt das Potenzial, eine virtuelle Mikrostruktur in ihrer Phasenausbildung und Kapillarporenstruktur als Funktion zu beschreiben. Diese Funktion steht in Abhängigkeit zu den Eingabeparametern des Programms. Diese Parameter sind die Leimzusammensetzung, die Partikelgrößenverteilung, das w/b-Verhältnis, die

Temperatur und die chemischen Eigenschaften des Zements beziehungsweise der Zusatzstoffe.

Das Modell bewegt sich hierbei auf Mikroebene und setzt eine gewisse Reaktionsgeschwindigkeit, bei der Berechnung der Mikrostrukturausbildung, voraus. Diese Geschwindigkeit kann jedoch durch die Phasenausbildung selbst oder durch Wechselwirkungen zwischen den Partikeln behindert oder beschleunigt werden. Sowohl chemische als auch physikalische Phänomene bestimmen die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Struktur des Zementsteins entwickelt. Durch die rein theoretischen Berechnungen mit den Eingabedaten können solche Effekte nicht berücksichtigt werden. Mit zusätzlichen Untersuchungen von Proben, welche sich im Laufe des Hydratationsprozesses verändern und die Analyse der jeweiligen Mikrostruktur könnten diese Einflüsse identifiziert werden.

2.4.2 Thermodynamische Modellierung (ternäre Phasendiagramme)

Die aus der Hydratation von Portlandzement entstehenden Phasen und deren Entwicklung im Laufe des Reaktionsfortschritts können in Abhängigkeit der Zusammensetzung von den Ausgangsstoffen mit Hilfe von thermodynamischer Modellierung [LOTHENBACH 2010] prognostiziert werden. Ebenso ist dies in vereinfachter Form durch Massenbilanzberechnungen möglich, wenn Grundlagenwissen über die relative Stabilität von Hydratphasen vorausgesetzt wird. Die thermodynamische Modellierung eignet sich gut für die vorliegende Komplexität zementgebundener Systeme und kann die Wechselwirkungen durch Veränderungen einzelner oder mehrerer Komponenten im Gesamten schematisieren [DAMIDOT et al.].

Für einen allgemeinen Überblick der Wirkungsweise verschiedener chemischer Zusammensetzungen von Zement und Betonzusatzstoffen sind ternäre Phasendiagramme gut geeignet. Sie sind ein wirksames Mittel zur graphischen Darstellung der thermodynamischen Vorhersagen. In der vorliegenden Ausarbeitung soll vor allem diese vereinfachte Form des thermodynamischen Modells zur Validierung der eigenen Ergebnisse herangezogen werden. In Kapitel 7.1.1 ist zum besseren Verständnis eine beispielhafte Anwendung des Modells dargestellt.

Ternäre Phasendiagramme folgen den gleichen Gesetzen wie die thermodynamische Modellierung, bei der die Phasenregel $P + F = C + 2$ gilt, wobei P die Zahl der Phasen, F die Anzahl der Freiheitsgrade und C die Anzahl der Komponenten darstellt. Durch die Fixierung von Temperatur und Druck kann sie auf $P = C$ vereinfacht werden [LOTHENBACH et al. 2016].

Phasendiagramme sind in allen wichtigen Bereichen der anorganischen Chemie weit verbreitet; einschließlich der Geochemie, Keramik und Metallurgie. Trotz ihrer Ähnlichkeit zur metamorphen Geologie werden sie überraschenderweise nur selten zur Beschreibung von Hydraten verwendet, welche sich im Laufe der Reaktion von Zement oder Kompositzement ausbilden. Echte ternäre Phasendiagramme, die in der metamorphen Geologie verwendet werden, sind eine leistungsfähige Technik zur Visualisierung und Vorhersage der Phasenausbildung.

Ein typisches metamorphes Gestein kann ebenso wie hydratisierter Zement bis zu zehn chemische Komponenten besitzen, welche die Mineralogie beeinflussen können [DAMIDOT et al.]. Die Kunst, geeignete ternäre Diagramme zu konstruieren, besteht darin, die Phasenbeziehungen von Interesse zu identifizieren und die drei erforderlichen chemischen Komponenten festzulegen, die diese Beziehungen beschreiben [LOTTHENBACH et al. 2016].

Entsprechend der chemischen Zusammensetzung von Zement sowie vielen Zusatzstoffen sind die beiden meist gebräuchlichen ternären Diagramme zur Analyse von zementgebundenen Systemen $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ und $\text{C}_3\text{A-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$. Hinzu kommen noch als weitere wichtige Oxide Fe_2O_3 und MgO . Diese acht Hauptkomponenten werden benötigt, um einen typischen hydratisierten Portlandzement zu definieren [STEENBERG et al.]. Unterstellt man konstante Temperatur und Druck, dann gilt $F=0$ und das System aus acht Komponenten bildet maximal acht Phasen aus. In hydratisiertem Portlandzement sind diese Phasen C-A-S-H, Portlandit, Ettringit, Monocarbonat, Calcit, Ferrihydrit, Hydrotalcit und Porenlösung. Weniger vorhandene Komponenten wie K_2O und Na_2O sind in der Regel nicht enthalten. Die für die vorliegende Arbeit getroffene Zusammenfassung zu den CSH* Phasen nach DEFINITION I vereinfacht diese Betrachtung durch eine Reduzierung der Phasenvielfalt. Die praktische Relevanz dieser Annahme wird, anhand der aufgeführten Vielzahl und stark variierenden chemischen Komposition, erneut deutlich.

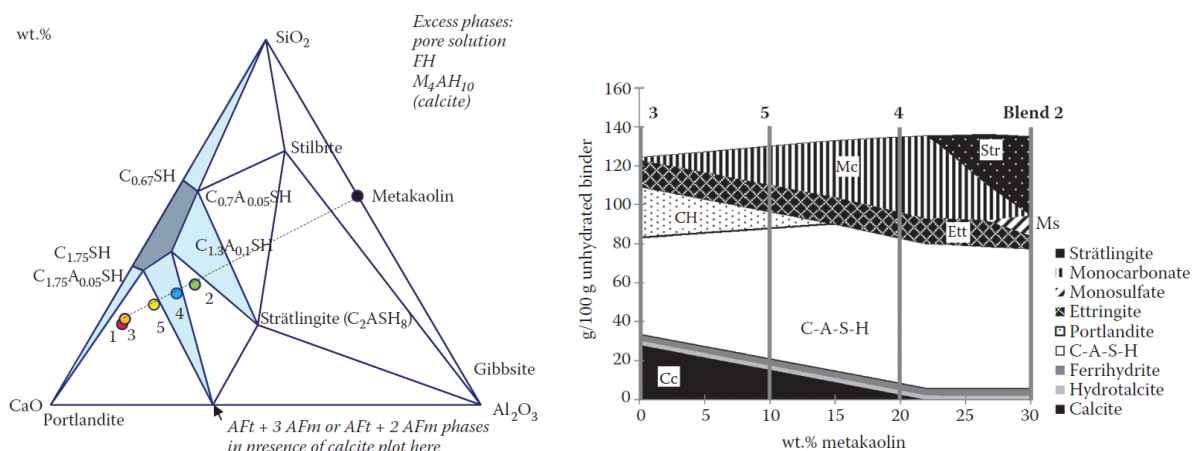


Abbildung 2-9: Thermodynamische Phasenquantifizierung nach STEENBERG et al. unterschiedlicher Gehalte an Metakaolin; links: ternäres Diagramm; rechts: thermodynamisches Modell

Die beiden Beispiele aus Abbildung 2-9 nutzen die vorgestellten Modelle in einer Studie zu synergetischen Effekten von Metakaolinen zusammen mit Kalksteinmehl in Kompositzementen [STEENBERG et al.]. Dabei sind die Mischungen wie folgt zusammengesetzt:

- 1: 100 % Portlandzement
- 2: 70 % Portlandzement + 30 % Metakaolin
- 3: 70 % Portlandzement + 30 % Kalksteinmehl
- 4: 70 % Portlandzement + 20 % Metakaolin + 10 % Kalksteinmehl
- 5: 70 % Portlandzement + 10 % Metakaolin + 20 % Kalksteinmehl

Die Phasenausbildung ergibt sich im ternären Diagramm durch die Annahme einer vollständigen Hydratation des Zementanteils. Beide Modelle beruhen auf derselben Datenbank und den gleichen thermodynamischen Berechnungsalgorithmen. Entsprechend gelten diese Randbedingungen in gleicher Weise für die Phasenprognose des thermodynamischen Modells auf der rechten Seite.

Ein direkter Vergleich der beiden Diagrammtypen zeigt, dass beide Methoden der Modellierung gleichwertig sind. Die ternären Diagramme geben einen sehr guten graphischen Überblick, der es ermöglicht, Vorhersagen für jede Änderung einer oder mehrerer Hauptkomponenten zu tätigen. Demgegenüber gibt der andere Diagrammtyp (Abbildung 2-9 rechts) Details zur kompletten Phasenausbildung in ihren Volumen- oder Massenverhältnissen an und zeigt wie sich diese, aufgrund von Schwankungen in der Zusammensetzung, verändern [MATSCHEI et al.].

Für eine erfolgreiche Anwendung der thermodynamischen Modellierung, werden nach LOTHENBACH et al. 2016 Kenntnisse der Geochemie¹² sowie praktisches Wissen über die zugehörige Modellierungssoftware GEMS benötigt. Die beiden Varianten Modells berechnen auf rein theoretischer Basis die Phasenausbildung. Zudem wurden Annahmen für die Verfügbarkeit des Wassers im System getroffen, welche einen vorausgesetzten Hydratationsgrad von 100 % des Zements erklären.

2.4.3 NIST-Modell / CEMHYD3D

Am National Institute of Standardisation (NIST) in Washington USA wurde ein digitales Bildmodell entwickelt, das seinerzeit als das fortschrittlichste Modell zur Simulation der Hydratation zementgebundener Materialien galt. Das Modell wurde ursprünglich Anfang der 1990er Jahre von BENTZ und GARBOCZI entwickelt und im Laufe der Zeit von Selbigen immerwährend erweitert und modifiziert. Dies führte zu einer Umbenennung des Modells zu CEMHYD3D [DOLADO et al.].

Ein digitales Bild einer Zementleimprobe wird in Elemente unterteilt, die durch Pixel dargestellt werden (siehe Abbildung 2-10). Jeder Pixel speichert Informationen über die aktuelle Position im System und die aktuelle chemische Zusammensetzung. Ein Pixel hat ein Volumen von einem Kubikmikrometer. Pixel, die sich am Rand eines Zementkorns befinden, gelten als gelöst und können mit anderen Hydratationsprodukten im wässrigen System chemisch reagieren. Die gebildeten Reaktionsprodukte bilden sich auf der Zementkornoberfläche aus. Dieser Prozess unterliegt dem Zufall und wird nicht gesteuert.

Mit diesem Modell kann die Relevanz der am Zementhydratationsprozess beteiligten Parameter sehr genau untersucht werden. Es gibt auch einen guten Eindruck über die Entwicklung der Porenstruktur der sich entwickelnden Mikrostruktur. Ein Nachteil des Modells ist der enorme Verbrauch an CPU-Zeit, der für eine einzelne Berechnung benötigt wird. Aufgrund der großen Anzahl von Pixeln, die durch die geforderte Feinheit des Gitters auferlegt werden, ist viel Speicherplatz erforderlich. Das Modell erwies sich jedoch als fortschrittliches

¹² z.B. welche Phasen können sich unter den geltenden Gleichgewichtsbedingungen entwickeln

Werkzeug für die Grundlagenforschung zu Hydratationsprozessen zementgebundener Materialien.

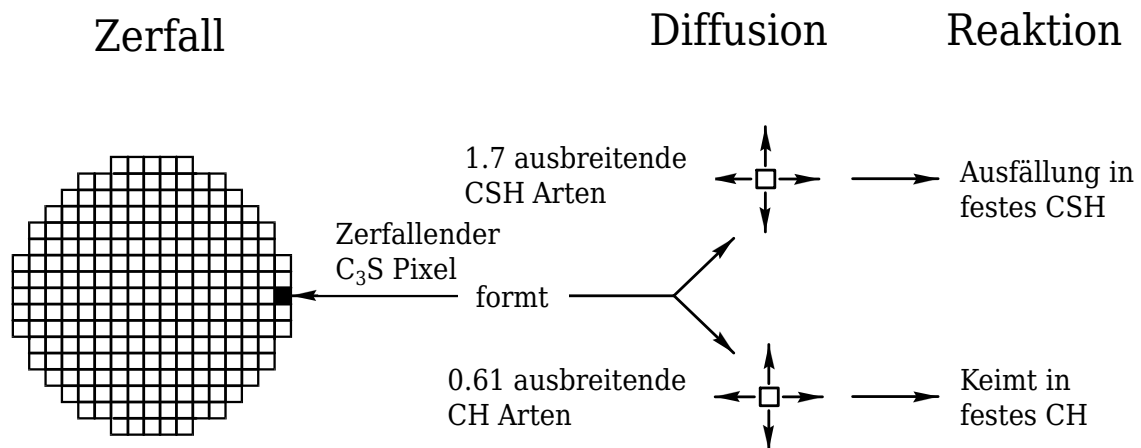


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung des Pixel Modells nach NIST (CEMHYD3D)

3 Forschungshypothese

Anhand der drei vorgestellten Modelle aus dem vorherigen Kapitel, kann die Zielsetzung der eigenen Forschungsarbeit und die damit einhergehende Abgrenzung zum Stand des Wissens verdeutlicht werden. Sämtliche Modelle beruhen auf rein theoretischen Eingabedaten und simulieren beziehungsweise schematisieren, basierend auf chemisch, geochemisch oder physikalisch hinterlegten Berechnungsalgorithmen, den Hydratationsvorgang von Zement oder von zementösen Systemen erweitert um Zusatzstoffe. Das Bestreben dieser Modelle ist eine fundierte Vorhersage von Materialkennwerten, ohne dabei Versuchsdaten zu ermitteln. Vielmehr dienen beispielsweise die chemischen Zusammensetzungen der Ausgangsstoffe oder das Verhältnis von Wasser zu Zement zu den Eingabeparametern. Daraus lassen sich die Hydratationsvorgänge prognostizieren und die gewünschten Informationen, wie zum Beispiel die Phasenausbildung, ableiten (Abbildung 3-1, linke Seite).

Ein anderer oft verfolgter Weg zur Erlangung neuer Erkenntnisse in der Betonbeziehungsweise Zementforschung ist eine Anpassung der Mischungszusammensetzung von Mörtel oder Beton mit anschließender Messung von Versuchsergebnissen. Ermittelt werden dabei in der Regel physikalisch greifbare Kennwerte wie Festigkeiten, Permeabilität, Säurebeständigkeit oder Konsistenz zur Beurteilung der Verarbeitbarkeit. Im Anschluss erfolgt die Auswertung und Ergebnisinterpretation. Anhand dieser versuchstechnisch bestimmten Hilfsgrößen werden Rückschlüsse zu den zuvor veränderten Ausgangsparametern geschlossen. In Abbildung 3-1 ist diese Vorgehensweise auf der rechten Seite dargestellt.

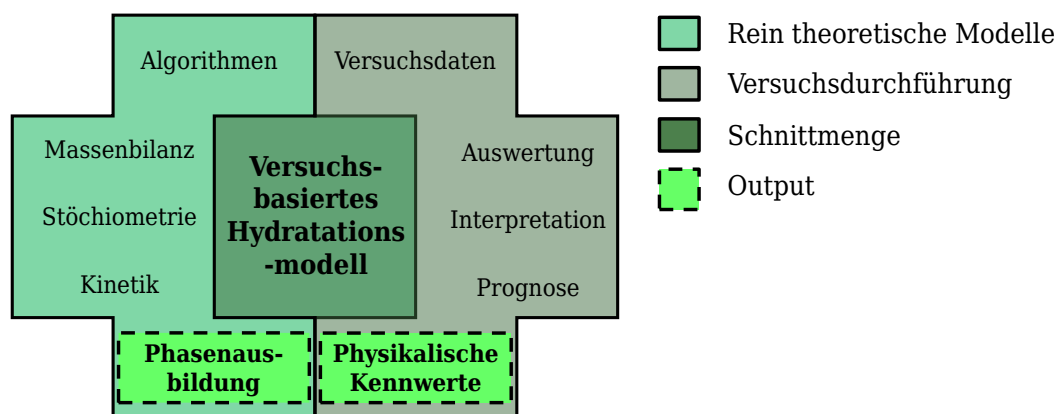


Abbildung 3-1: Abgrenzung der formulierten Forschungshypothese zum Stand des Wissens

Die zuletzt beschriebene Methodik bestimmt die Baustoffforschung seit vielen Jahrzehnten und ist in den gängigen Regelwerken verankert. Aus Autorensicht ist sie zwar praxistauglich, aber dient nicht in ausreichenden Maße dem grundlegenden Verständnis des Werkstoffs Beton. Zudem haben sich die technischen Möglichkeiten der Analyseverfahren im Laufe der Zeit weiterentwickelt, was es zukünftig zu berücksichtigen gilt. Ein erweitertes Verständnis über die Reaktivität von zusatzstoffmodifizierten Systemen sowie eine Verlagerung der Möglichkeiten des normgerechten SCM-Einsatzes, weg von der

Zugabe als Bindemittel in Kompositzementen hin zu der anwendungsbezogenen Einsatzmöglichkeit im Betonentwurf, stellen Verbesserung von Nachhaltigkeit, Wirtschaftlichkeit sowie der CO₂-Reduzierung in Aussicht.

Dahingegen berechnen existierende theoretische Modelle ohne die Einspeisung von Versuchsdaten die gewünschten Zielparameter. Die Berechnungen bedienen sich Algorithmen, welche auf Daten der gängigen Ausgangsstoffe basieren. Für nicht bekannte Stoffe können keine Prognosen abgegeben werden, wenn die Datenbank nicht dafür ausgelegt ist. Zudem können naturgemäß vorhandene Schwankungen bei der Materialzusammensetzung nicht berücksichtigt werden.

Genau in dieser Schnittmenge (siehe Abbildung 3-1) soll sich das zu entwickelnde versuchsbasierte Hydratationsmodell einordnen. Es ist ein Modell zur Schematisierung zu konzipieren, das sich stöchiometrischer Berechnungsmethoden sowie physikalischen Gesetzmäßigkeiten bedient. Die Eingabeparameter sind jedoch nicht nur der Komposition bekannter Ausgangsstoffe zu entnehmen, sondern basieren auf Versuchsdaten, welche die Reaktionsprozesse in ihrem tatsächlichen und nicht theoretischen Ablauf abbilden können. Somit wird einerseits gewährleistet, dass Zementersatzstoffe jeglicher Art untersucht werden können, selbst wenn sie ein bis dahin nicht erforschtes Reaktionsverhalten besitzen. Andererseits werden Materialschwankungen durch die Messung realer Daten berücksichtigt und bilden somit realitätsnaher den eigentlichen Reaktionsverlauf ab.

Um dieses Ziel zu erreichen, soll eine umfangreiche Versuchsreihe mit diversifizierten Zusatzstoffen durchgeführt werden. In den nachfolgenden Kapiteln sind die geprüften Materialien sowie die zugehörigen Untersuchungsmethoden vorgestellt. Über die Auswertung der Daten soll die Modellbildung erfolgen, welche sich daraus abgeleiteter Berechnungsalgorithmen bedient.

4 Materialien und Untersuchungsmethoden

Sämtliche nachfolgend beschriebenen Versuche und Lagerungen von Proben fanden in vollklimatisierten Räumlichkeiten des Instituts für Werkstoffe im Bauwesen der Technischen Universität Darmstadt statt. Die Umgebungsbedingungen lagen sowohl im Mörtel- und Mikrolabor als auch im Chemielabor konstant bei 20 °C und 50 % rel. Luftfeuchte.

Der baustoffwissenschaftlich logische Aufbau des Versuchsprogramms basiert auf dem eigenen praktischen und theoretischen Erfahrungsschatz, der über Jahre mit den untersuchten Materialien gesammelt wurde. Die eigene, langanhaltende Suche nach alternativen Bindemitteln, verlangte etliche Untersuchungen, welche jedoch nur als Grundlage dieser Ausarbeitung dienen und nicht Teil der Dokumentation sind.

So fokussiert sich das nachfolgend beschriebene Hauptversuchsprogramm auf die aufgeworfene Problemstellung und den zugehörigen Lösungsweg. Lediglich Ergebnisse der Vorversuche, welche dem Verständnis einer späteren Modellbildung oder explizit der Nachvollziehbarkeit des Auswertungsschemas dienen, sind an entsprechender Stelle aufgeführt. Dazu gehört die Festlegung einer zielführenden Nachbehandlungsmethodik beziehungsweise die Findung eines auf Reaktivitätsuntersuchungen abgestimmten Temperaturprogramms der durchgeführten thermogravimetrischen Betrachtungen.

Da für große Teile der hier vorgestellten Forschungsarbeiten keine normativen Vorschriften zur exakten Durchführungshierarchie existieren, waren solche Vorkenntnisse für die Realisierung einer zielführenden Versuchsplanung notwendig. Zudem ermöglichten Tastversuche mit den teilweise unregelmäßig oder nicht als Betonzusatzstoff zugelassenen Produkten, eine fundierte Auswahl zu treffen, so dass letztendlich ein komplettes Spektrum an Reaktivitätseigenschaften in den Betrachtungshorizont aufgenommen wurden.

4.1 Ausgangsmaterialien

Die Testreihen beinhalten mannigfache Zement-Zusatzstoff-Kombinationen. Die Zielsetzung des Elaborats richtet das Interesse eindeutig nach dem Reaktionsverhalten der verschiedenartigen Betonzusatzstoffe im Zusammenspiel mit dem hydraulischen Bindemittel Zement. Die Betrachtungszeitpunkte der Reaktionen sowie die Höhe der Zusatzstoffdosierungen unterlagen bewussten Variationen, jedoch wurde die Komponente Zement in Art und Quelle über die gesamte Versuchsreihe konstant gehalten. Somit konnten ungewollte Wechselwirkungen bedingt durch Abweichungen der chemischen Klinkerzusammensetzung ausgeschlossen werden.

4.1.1 Zement

Bei dem eingesetzten Zement handelt es sich um einen reinen Portlandzement CEM I der Festigkeitsklasse 52,5, was einer Normfestigkeit¹³ von mindestens 52,5 N/mm² nach 28 Tagen entspricht. Es wurde ein Zement mit einer schnellen Festigkeitsentwicklung im jungen Alter gewählt, um eine hohe Aktivität der Hydratation in diesem Zeitraum zu gewährleisten.

Hersteller des Zements mit der offiziellen Bezeichnung „Sulfo 5 R“ ist das Lieferwerk Lägerdorf der Firma Holcim. Dieser Zement wird häufig in der deutschen UHPC-Forschung eingesetzt und besitzt ein sehr starkes Reaktionspotenzial. Zusätzlich ist er ausgestattet mit einem hohen Sulfatwiderstand, was einen maximalen Anteil von 3 M.-% an C₃A und maximal 5 M.-% Al₂O₃ vorschreibt. Zusätzlich liegt bedingt durch die Zusammensetzung ein niedriger wirksamer Alkaligehalt vor. Für diesen Portlandzement bedeutet dies ein maximales NaO₂-Äquivalent von 0,60 M.-%. Die Bezeichnung nach DIN EN 197-1 lautet CEM I 52,5 R-SR3 (na); nach DIN 1164-10 CEM I 52,5 R-HS/NA.

Die mikroskopische Aufnahme aus Abbildung 4-1 verdeutlicht die große spezifische Oberfläche sowie die hohe Mahlfeinheit. Beides sind Indizien für die in dieser Versuchsreihe gewünschte ausgeprägte Reaktivität.

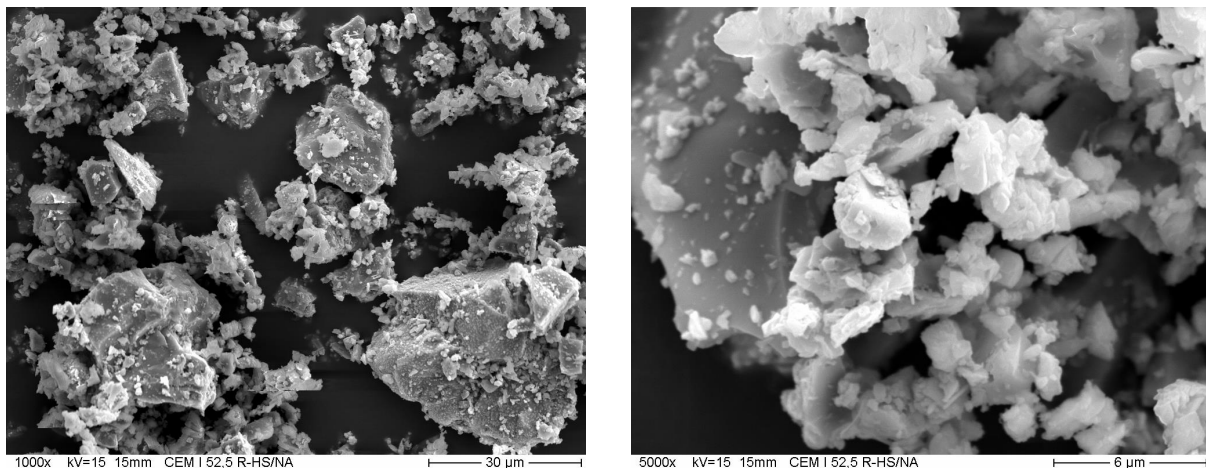


Abbildung 4-1: REM-Aufnahme unterschiedlicher Vergrößerung CEM I 52,5 R-HS/NA

Bei den Angaben des Herstellers zu den Materialkennwerten sowie der chemischen Zusammensetzung des Zements, handelt es sich um Mittelwerte der Eigenüberwachung über einen Zeitraum von sechs Monaten während des Bezugszeitraums. Die Festigkeitsentwicklung sowie Oberflächencharakteristika sind, neben der chemischen Zusammensetzung, in Tabelle 4-1 aufgeführt.

¹³ Bestimmung nach DIN EN 196-1:2016-11

Tabelle 4-1: Komposition des Zements der Firma Holcim, Werk Lägerdorf

Bestandteile	Kennwerte	Vorgabe DIN EN 197-1	CEM I 52,5 R-HS/NA
CaO		k.V.	64,58 M.-%
SiO ₂		k.V.	21,40 M.-%
Al ₂ O ₃		≤ 5,0 M.-%	3,70 M.-%
Fe ₂ O ₃		k.V.	4,64 M.-%
MgO		k.V.	0,76 M.-%
K ₂ O		k.V.	0,41 M.-%
Na ₂ O		≤ 0,6 M.-%	0,27 M.-%
SO ₃		≤ 4,0 M.-%	1,53 M.-%
	Blaine-Wert	k.V.	4390 cm ² /g
	2d Festigkeit	≥ 30,0 MPa	38,40 MPa
	7d Festigkeit	k.V.	56,80 MPa
	28d Festigkeit	≥ 52,5 MPa	67,72 MPa

4.1.2 Fließmittel

Fließmittel ist ein Zusatzmittel, das eine erhebliche Verminderung des Wassergehalts einer gegebenen Betonmischung ermöglicht, ohne die Konsistenz zu beeinträchtigen, oder ohne Veränderung des Wassergehalts das Setzmaß beziehungsweise das Ausbreitmaß erheblich erhöht, oder das gleichzeitig beide Wirkungen hervorruft.¹⁴

Beruhet die Fließmittelwirkungsweise auf der Basis von Polycarboxylat oder Polycarboxylatether werden sie als PCE-Fließmittel bezeichnet, ohne deren Zugabe moderne Hochleistungsbetone nicht zu realisieren wären. Sehr komplex ist die exakte Einflussnahme solcher Plastifizierer auf das Fließverhalten sowie die Wechselwirkung mit Zement, welche Ionenkonzentration oder Ionenstärke der Trägerflüssigkeit prägen [SCHMIDT]. Zusätzlich werden von der Rheologie einer Leimsuspension das Entlüftungsverhalten und die Sedimentationsvorgänge in großem Ausmaß beeinflusst, was folgerichtig die Porenstruktur in ihrem Aufbau prägt [HAIST]. Wohlwissend der Bedeutung und Komplexität dieser wechselwirkenden Parameter, waren diese bewusst nicht Teil der eigenen Betrachtungen. Aus diesem Grund wurde für sämtliche Untersuchungen nur ein Typ von Fließmittel eingesetzt, dessen Wirkungsweise nachfolgend nur grobzügig umschrieben wird. Der Einfluss des Fließmitteltyps auf physikalische oder mechanische Eigenschaften [ANAGNOSTOPOULOS] kann durch diese Vorgehensweise minimiert werden.

PCE-Fließmittel sind in Ihrer Wirkungsweise sehr vielfältig, da, je nach Verwendungszweck, die Anzahl und Länge von Seiten- und Hauptketten variiert werden können (siehe Abbildung 4-2). Die Wirkung von Polycarboxylatether-basierter Verflüssiger beruht dementsprechend auf Adsorption, elektrostatischen und sterischen Kräften, sowie der Verringerung der Oberflächenspannung des

¹⁴ Gemäß DIN EN 934-2

Wassers. Bevor ein Fließmittel jedoch seine Wirkung entfalten kann, muss es zunächst an der Partikeloberfläche adsorbieren [MAZANEC et al.].

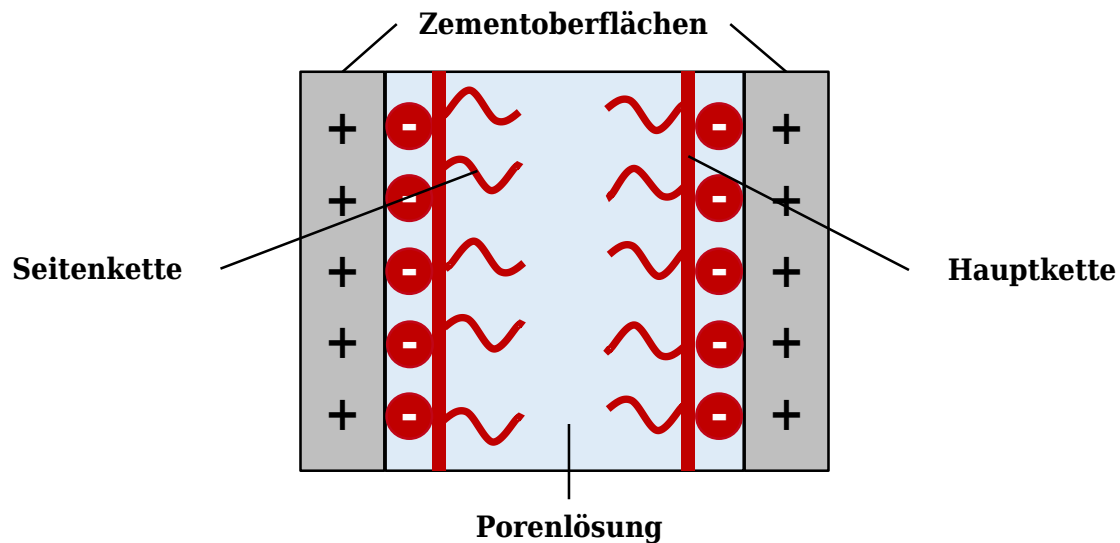


Abbildung 4-2: Schematische Darstellung der Wirkungsweise von PCE Fließmitteln

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Reaktionsverläufen der Hydratation und wie diese durch die charakteristische Reaktivität von Zusatzstoffen beeinflusst werden. Im Vergleich zu Polykondensaten besitzen PCE-Fließmittel zwar eine geringere hydrationsverzögernde Wirkung, jedoch ist diese nicht komplett zu vernachlässigen. Diese verlangsamte Hydratation ist durch verschiedene Faktoren erklärbar. Die Diffusion von Wasser und Calcium-Ionen auf die Zementkörner wird durch die entstandene Hauptketten-Polymerschicht der Fließmittel behindert und somit die Reaktionskinetik in der Porenlösung verlangsamt [CHEUNG et al.]. Die bessere Dispergierung durch Fließmittel führt zudem zu einer anderen Morphologie und Wachstumskinetik der Hydratphasen, was ebenso zu einer Verzögerung der Hydratation führt. Der Zement beeinflusst diese Faktoren durch seine Feinheit, die chemische Zusammensetzung, Mineralogie und den Grad der Vorhydratation [ZHANG, Y. et al.].

Die Ausführungen verdeutlichen, dass die Referenzmischung aus einer bekannten und abgestimmten Kombination von Zement und Fließmittel bestehen muss, um unerwünschte Nebeneffekte auf die Untersuchungsparameter auszuschließen. Die Kombination des beschriebenen Zements aus Kapitel 4.1.1 und des PCE-Fließmittels ViscoCrete-20 Gold der Firma Sika stellte sich als zielführend heraus.

Die Anforderungen an Betonzusatzmittel der Wirkungsgruppe FM nach DIN EN 934-2 können durch das verwendete Fließmittel erfüllt werden. Folglich bewirkt ein Fließmitteleinsatz bewirkt bei einem Referenzbeton¹⁵, dass bei gleicher Konsistenz mehr als 12 % weniger Wasser benötigt wird, nach 28 Tagen 115 % der Druckfestigkeit erreicht ist und der Luftgehalt um weniger als 2 % abweicht.

¹⁵ Nach DIN EN 480-1

4.1.3 Zusatzstoffe

Der Titel dieser Dissertationsschrift zeigt bereits die Bedeutung von Betonzusatzstoffen für die experimentellen Untersuchungen. Die DIN EN 206 sowie deren nationale Anwendungsvorschrift DIN 1045-2 unterscheiden dem Grunde nach zwischen zwei Typen von Betonzusatzstoffen. Typ I bezeichnet hierbei nahezu inerte Zusatzstoffe, deren Reaktionsvermögen im Zusammenspiel mit Wasser und Zement stark begrenzt ist. Typ II hingegen umfasst mit puzzolanischen und latent hydraulischen Zusatzstoffen reaktionsbereite Komponenten.

Um den angestrebten, wissenschaftlichen Mehrwert zu dem Stand des Wissens erzielen zu können, wurden normative Vorgaben nicht nur bezüglich der Art des Zusatzstoffes, sondern auch in punkto maximal zulässiger Dosierungsmenge keine Beachtung geschenkt. Die Probenzusammensetzung dient vielmehr der Erlangung tiefergehender Kenntnisse über Materialkennwerte beeinflussender Faktoren der Ausgangsstoffe.

Die getroffene Auswahl an untersuchten Zusatzstoffen sollte letztendlich eine Beurteilungsmethodik kreieren, welche die Kategorisierung von Zusatzstoffen jeder Art nach Reaktivitätsgraden durch simplifizierte Untersuchungen ermöglicht. Um dieses Forschungsziel erreichen zu können, wurden latent hydraulische Stoffe, in Form von Hüttensand, ebenso untersucht, wie natürliche (Trass) und künstliche Puzzolane (Silikastaub und Flugasche). Konträr zu den erwartungsgemäß reaktionstechnisch aktiven Stoffen kamen ebenso inerte (Kalksteinmehl) und weniger bekannte reaktive Stoffe (Metakaoline) hinzu.

Nur ein Teil des Versuchsprogramms umfasst hierbei über den k-Wert anrechenbare oder bauaufsichtlich zugelassene Betonzusatzstoffe. Gerade Metakaoline werden im Vergleich zu Silikastäuben oftmals bezüglich ihres Reaktionspotenzials unterschätzt. Im Regelfall dienen sie der Zementindustrie lediglich als Zumahlstoff, können jedoch tatsächlich eine ökonomisch und ökologisch sinnvolle Alternative zu Silikastäuben darstellen (siehe auch Kapitel 2.2.4.). Folgerichtig wurden jeweils zwei Metakaoline und Silikastäube in das Versuchsprogramm integriert, um einen forschungsbasierten Vergleich zu ermöglichen. Die neun untersuchten Betonzusatzstoffe kamen jeweils in einem Leimsystem mit den w/b-Werten 0,35 beziehungsweise 0,45 zum Einsatz (siehe Kapitel 4.2.1). Sie werden in den folgenden Unterkapiteln charakterisiert und sind übersichtlich in Tabelle 4-2 dargestellt.

Tabelle 4-2: Übersicht der Zusatzstoffe des Versuchsprogramms

Zusatzstoffart	Dosierung								
	3%	5%	10%	20%	30%	40%	60%	80%	95%
Silikastaub [S]	X	X	X	X	X	X			
Silikatischer Füller [RW]	X	X	X	X	X	X			
EFA Füller SG5 Flugasche [FA]	X	X	X	X	X	X			
Metamax Metakaolin [MM]	X	X	X	X	X	X			
Metaver Metakaolin [MV]	X	X	X	X	X	X			
Trass [T]	X	X	X	X	X	X			
Kalksteinmehl [SH]	X	X	X	X	X	X			
Hüttensand [HÜ]	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Silikastaub [S] und Silikatischer Füller [RW]

Per normativer Definition¹⁶ besteht Silikastaub hauptsächlich aus kugeligen Teilchen von amorphem Siliziumdioxid (SiO_2) mit einem Durchmesser kleiner als $1,0 \mu\text{m}$. Dies begründet einen ausgeprägten puzzolanischen Charakter und somit die Zuordnung zu TYP II nach DIN EN 206. Er wird von Filtern als Nebenprodukt des Schmelzprozesses zur Herstellung von Siliziummetall und Ferrosilicium-Legierungen gesammelt. Silicastaub kann in seinem natürlichen Zustand aus den Filtern entnommen werden (unverdichtet), nach einer Behandlung zur Erhöhung seiner Schüttdichte (verdichtet) oder als Suspension zum Einsatz kommen.

Bei der Betrachtung unter dem Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 4-3) wird mit einer 5000-fachen Vergrößerung deutlich, dass die kugeligen Formen des Silikastaubs in einem Bereich liegen, der einen Mikrometer deutlich unterschreitet. Die Partikel neigen jedoch bedingt durch die interpartikularen Anziehungskräfte stark zu Agglomerationen.

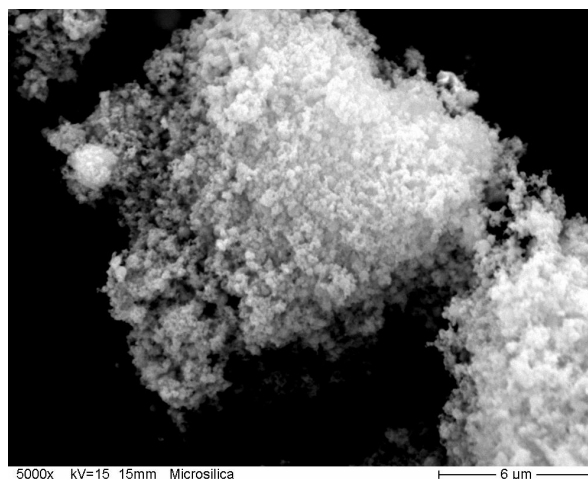


Abbildung 4-3: REM-Aufnahme des Silikastaubs [S] der Firma Elkem

¹⁶ Entsprechend DIN EN 13263-1

Das Versuchsprogramm dieser Dissertation beinhaltet zwei der in Deutschland gängigen Silikastäube von verschiedenen Herstellern. Das Produkt der norwegischen Firma Elkem [S] ist hierbei im Vergleich zu dem silikatischen Füller [RW] des Unternehmens RW silicium GmbH ein hierzulande hochpreisiges Produkt. Es unterscheidet sich jedoch von der chemischen Zusammensetzung nicht signifikant. Dies ist sicherlich durch die chemischen und physikalischen Anforderungen der DIN EN 13263-1 begründbar, welche die zulässigen Bestandteile neben dem amorphen SiO_2 stark einschränkt.

Tabelle 4-3: Komposition untersuchter Silikastäube und Vorgaben der DIN EN 13263-1

Bestandteile	Kennwerte	Vorgabe DIN EN 13263-1	RW	S
CaO		$\leq 1,0 \text{ M.-%}$	0,30 M.-%	0,63 M.-%
SiO_2		$\geq 85,0 \text{ M.-%}$	96,00 M.-%	93,35 M.-%
Al_2O_3		k.V.	0,20 M.-%	0,86 M.-%
Fe_2O_3		k.V.	0,05 M.-%	0,70 M.-%
MgO		k.V.	0,60 M.-%	0,66 M.-%
K_2O		k.V.	0,50 M.-%	0,80 M.-%
Na_2O		k.V.	0,08 M.-%	0,79 M.-%
SO_3		$\leq 2,0 \text{ M.-%}$	0,50 M.-%	0,07 M.-%
CL^-		$\leq 0,3 \text{ M.-%}$	0,10 M.-%	0,10 M.-%
	Blaine-Wert	$150000 < x < 350000 \text{ cm}^2/\text{g}$	$200000 \text{ cm}^2/\text{g}$	$220000 \text{ cm}^2/\text{g}$

Die chemische Zusammensetzung zeigt, dass beide Produkte die Vorgaben an Maximal- und Mindestgehalte eindeutig einhalten können. Der hohe Anteil an reaktionsfähigem Siliziumdioxid lässt einen immensen Einfluss auf die Phasenbildung sowie die Entwicklung des pH-Werts erwarten.

Langfristig könnte die Beurteilung von Zusatzstoffen mit Hilfe von Reaktivitätskennwerten dazu führen, dass Materialien jedweder Art, aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung und Ergebnissen aus mikrostrukturanalytischen Untersuchungen, bewertet werden. Eine Betrachtung weicher Faktoren wie beispielsweise dem Aktivitätsindex (siehe Kapitel 2.3.2) würde somit redundant. Um einen direkten Vergleich mit zweierlei Metakaolinen ziehen zu können, welche ein hohes Reaktionspotenzial besitzen, jedoch keiner nationalen und europäischen normativen Vorschrift unterliegen, wurden die vorgestellten Silikastäube ausgewählt.

Flugasche [FA]

Durch die Verbrennung von Kohle bei der Stromerzeugung fielen vor der Energiewende in Deutschland erhebliche Mengen von Flugasche an. Durch die großen verfügbaren Mengen, die positiven Einflüsse auf Frisch- und Festbetoneigenschaften sowie den im Vergleich zu Zement günstigen Preisen, avancierte Flugasche zum in der Praxis am häufigsten eingesetzten, anrechenbaren Betonzusatzstoff in Europa [HÜTTL]. Über ihren Wirkungsmechanismus gibt es demzufolge ausführliche und fundierte wissenschaftliche Analysen (Kapitel 2.2.1), welche die neuartigen Betrachtungsweisen dieser Arbeit sinnvoll ergänzen. Die

Flugasche EFA-Füller SG 5 der Firma Baumineral wurde somit in das Versuchsprogramm integriert.

Flugasche zählt, ebenso wie Silikastaub, zu den Betonzusatzstoffen des Typs II. Dies sind per Definition¹⁷ fein verteilte, anorganische, puzzolanische oder latent hydraulische Stoffe, die dem Beton zum Erreichen oder Verbessern bestimmter Eigenschaften zugegeben werden können. Je nach Verbrennung von Braun- oder Steinkohle sowie Art der verwendeten Verbrennungsanlagen ergeben sich unterschiedliche Typen von Flugasche, z. B. siliziumreiche, silizium-kalkreiche oder kalkreiche Flugasche. Bezeichnet wird sie¹⁸ als feinkörniger, hauptsächlich aus kugelförmigen, glasigen Partikeln bestehender Staub, der bei der Verbrennung fein gemahlener Kohle mit oder ohne Mitverbrennungsstoff(en) anfällt, puzzolanische Eigenschaften hat und im Wesentlichen aus SiO_2 und Al_2O_3 besteht (siehe Kapitel 2.2.1).

REM-Aufnahmen der Abbildung 4-4 bestätigen die überwiegend kugelige Kornform der untersuchten Flugasche, welche aus den Elektrofiltern bei der Steinkohlenverbrennung gewonnen wurde. Zudem zeigt der Vergleich der Anforderungen von DIN EN 450-1 an die Zusammensetzung mit der chemischen Komposition des EFA-Füllers¹⁹, dass eine Konformität besteht (Tabelle 4-4).

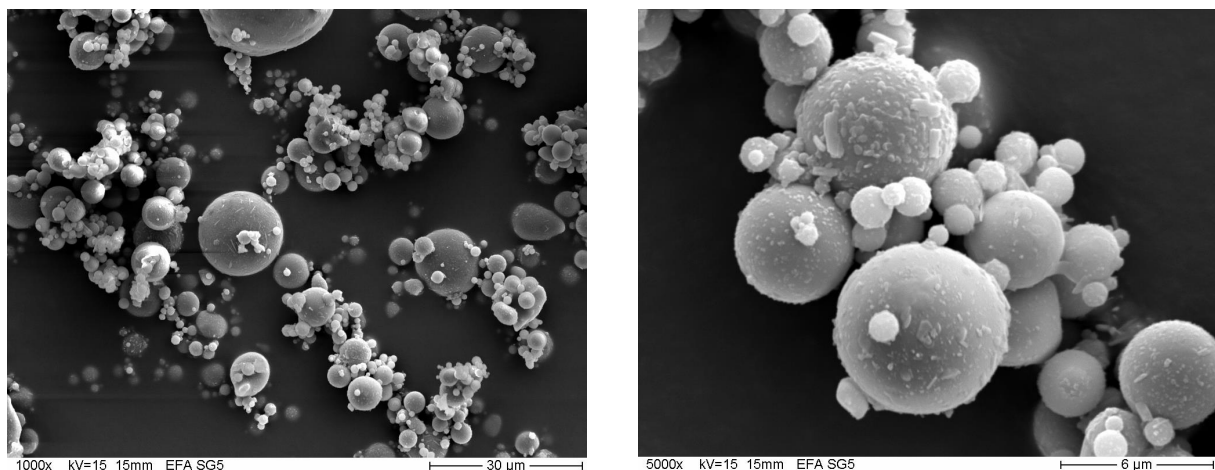


Abbildung 4-4: REM-Aufnahme unterschiedlicher Vergrößerung EFA-Füller SG5

Auf mineralogischer Ebene besteht Steinkohlenflugasche größtenteils aus einer Glasmatrix, deren Aufbau ausschlaggebend für ihre Wirkung im zementösen System ist [BERG et al]. Der Hauptbestandteil SiO_2 wird in der Glaschemie als Netzbildner bezeichnet und ist im alkalischen Milieu der Zementsteinmatrix löslich [DRESSLER].

¹⁷ DIN EN 206

¹⁸ DIN EN 450-1:2012-10

¹⁹ Entsprechend der Mittelwerte der Eigenüberwachung eines aktuellen Jahres

Tabelle 4-4: Komposition der untersuchten Flugasche und Vorgaben der DIN EN 450-1

Bestandteile	Kennwerte	Vorgabe DIN EN 450-1	EFA Füller SG5
CaO		$\leq 10,0$ M.-%	3,50 M.-%
SiO ₂		$\geq 25,0$ M.-%	57,80 M.-%
Al ₂ O ₃		k.V.	23,50 M.-%
Fe ₂ O ₃		k.V.	6,90 M.-%
		Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ +SiO ₂ $\geq 70,0$ M.-%	88,20 M.-%
MgO		$\leq 4,0$ M.-%	0,76 M.-%
K ₂ O		k.V.	0,41 M.-%
Na ₂ O		$\leq 5,0$ M.-%	0,27 M.-%
SO ₃		$\leq 3,0$ M.-%	1,53 M.-%
CL ⁻		$\leq 0,1$ M.-%	0,01 M.-%
P ₂ O ₅		k.V.	1,20 M.-%
	Blaine-Wert	k.V.	5658 cm ² /g

Der Anteil dieses Netzbildners ist in der untersuchten Flugasche wesentlich höher als die nach Norm geforderten 25 Massenprozent. Ebenso ist die Vorgabe eindeutig erfüllt, in Summe mit Al₂O₃ und Fe₂O₃ mehr als 70 Prozent der Zusammensetzung darzustellen. Die Höhe des Anteils an lösbarem und somit reaktionsfähigem Flugascheglas ist dahingegen nicht vorgegeben, obwohl gerade diese die Reaktivitätseigenschaften des Materials in großem Maße beeinflusst [SCHULZE].

MetaMax [MM] und Metaver [MV]

Metakaolin besitzt ebenso wie Silikastaub ein hohes puzzolanisches Reaktionspotenzial. Die Reaktion mit dem im Zement vorhandenen Ca(OH)₂ erfolgt im Vergleich zur Flugasche relativ schnell, da Siliziumdioxid nicht vorab gelöst werden muss, um in der Folge für eine Bildungsreaktion von CSH-Phasen bereit zu stehen [SCHOLZ et al.].

Metakaolin lässt sich durch die Entwässerung (Kalzinierung) des Tonminerals Kaolin bei Temperaturen von 500 bis 800°C gewinnen [DRESSLER]. Durch den sehr feinen Zusatzstoff lassen sich neben der Festigkeitssteigerung, infolge der puzzolanischen Reaktion, die Dauerhaftigkeit von Betonen bedingt durch die erhöhte Dichte sowie die Abnahme der Diffusionskoeffizienten optimieren (Chlorideindringwiderstand, Säurewiderstand, Alkali-Kieselsäure-Reaktion).

Die Aufnahmen der Abbildung 4-5 verdeutlichen die im Vergleich zu Silikastaub etwas plattigere Partikelform des Metakaolins. Dadurch wird die Konsistenz, trotz unterschiedlicher Partikelgrößen, welche zwischen Zement und Silikastaub liegen [KÖNIG et al.], ähnlich beeinflusst wie Silikastaub [DING et al.].

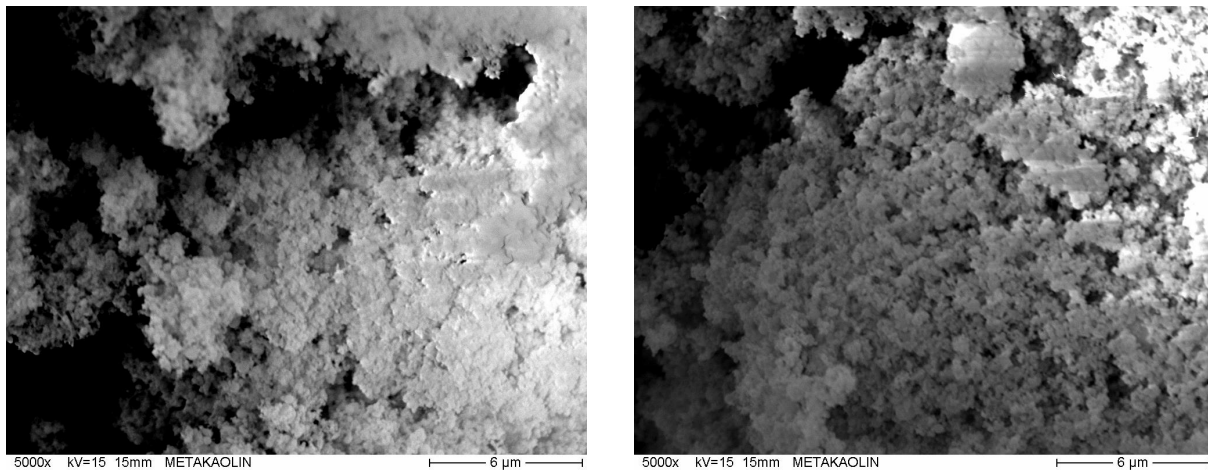


Abbildung 4-5: REM-Aufnahme des Metakaolins MetaMax

Aktuell gibt es weder eine DIN EN noch eine DIN Vorschrift für den Einsatz von Metakaolin als Betonzusatzstoff. Eine Anrechnung über den k-Wert ist folglich ebenfalls nicht vorgesehen. Lediglich die französische Norm NF P 18-513 und der amerikanische Standard ASTM C618 geben Vorgaben über die chemischen und physikalischen Anforderungen an Metakaolin, um im Beton eingesetzt werden zu können (Tabelle 4-5). Beide Vorschriften setzen zusätzlich zu den aufgeführten Vorgaben noch bestimmte Feinheiten voraus. Nach der französischen Norm muss über 90 Prozent des trockenen Pulvers durch ein 0,063 mm gelochtes Sieb fallen. Nach ASTM darf maximal ein Prozent des Metakaolins auf einem 45 µm Sieb zurückbleiben, wenn es im nassen Zustand durchgesiebt wird.

Sowohl eigene Erfahrungen mit dem Material Metakaolin als auch zahlreiche wissenschaftliche Veröffentlichungen zeigen vergleichbare Verhaltensweisen im Beton wie Silikastaub. Aus diesem Grund sollte in dieser Ausarbeitung ein betrachtender Vergleich der Reaktivitätseigenschaften der temperaturbehandelten Kaoline im Vergleich zu bereits genormten reaktiven und inerten Zusatzstoffen erfolgen, um deren Einordnung im Phasenbildungspotenzial nachvollziehbar vornehmen zu können.

Untersucht wurden die Produkte MetaMax, welches durch die Firma BASF vertrieben wird, und Metaver der Firma Newchem. Beide Rohstoffe besitzen hohe Feinheiten und bestehen zu weit über 90 Prozent aus SiO_2 und Al_2O_3 . Der Vorgang der Kalzinierung des Kaolins ist hierbei ganz entscheidend für die Ausbildung amorpher Phasen [SIDDIQUE]. Aus diesem Grund erscheinen die Vorgaben der beiden erwähnten Vorschriften noch nicht ausgereift, um neben einer prinzipiellen Eignung zur Betonzugabe etwas über die Wirkungsweise als reaktive Komponente aussagen zu können. Die eigene Versuchsreihe soll einen Beitrag zu einer differenzierten Betrachtung von Zusatzstoffen für zementös gebundene Systeme leisten. Insbesondere bei Metakaolinen könnten somit Wege für einen häufigeren Praxisgebrauch geebnet werden, wenn das Verständnis über chemische und physikalische Wirkungsweise durch die durchgeführten Betrachtungen gesteigert werden kann.

Tabelle 4-5: Komposition der untersuchten Metakaoline

Bestandteile	Kennwerte	NF P 18-513/ASTM C618	MM	MV
CaO		k.V.	0,04 M.-%	0,80 M.-%
SiO ₂		k.V.	52,30 M.-%	67,50 M.-%
Al ₂ O ₃		k.V.	45,20 M.-%	27,00 M.-%
Fe ₂ O ₃		k.V.	0,42 M.-%	2,40 M.-%
		SiO ₂ +Al ₂ O ₃ ≥ 90,0 M.-% (NF)	97,50 M.-%	94,50 M.-%
		SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ ≥ 85,0 M.-% (ASTM)	97,92 M.-%	96,90 M.-%
MgO		k.V.	0,04 M.-%	0,10 M.-%
K ₂ O		k.V.	0,15 M.-%	0,20 M.-%
Na ₂ O		≤ 1,0 M.-% (ASTM)	0,22 M.-%	0,10 M.-%
TiO ₂		k.V.	1,74 M.-%	1,40 M.-%
	Blaine-Wert	k.V.	11500 cm ² /g	10000 cm ² /g

Trass [T]

Trass im Sinne der DIN 51043 ist ein natürlicher, saurer, puzzolanischer, aufbereiteter Tuffstein. Tuffe bestehen im Wesentlichen aus glasig erstarrten Aschepartikeln und Kristalliten, wobei Bimse, Basaltbruchstücke und nichtmagnetische Nebengesteinseinschlüsse (Xenolithe) die Ablagerungen durchsetzen. Infolge der Verfestigung der Ascheablagerungen entstehen aus den glasigen Bestandteilen Zeolithminerale [LORENZ et al. 2003].

Das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Trassmehl der Firma Tubag wird durch Aufmahlen der vulkanischen Tuffsteine aus der Eifel gewonnen. Es handelt sich hierbei um den sogenannten Rheinischen Trass. Rheinischer Trass, als vulkanisches Tuffgestein, ist ein Naturprodukt mit puzzolanischen Eigenschaften und verdankt seine Entstehung und Wirksamkeit der Vulkantätigkeit in der Vordereifel. Die Tuffsteine der Eifel sind Sedimentationen von Ascheströmen, die sich über die Jahre zum Teil verfestigt haben [LORENZ et al. 2000]. Rheinischer Trass ist der gebräuchliche Name für einen vulkanischen Tuff in der östlichen Eifel. Dieser wurde durch den Ausbruch des Laacher Sees und etwa 100 anderer Vulkane im Osten der Eifel geschaffen, die bis vor etwa 13.000 Jahren noch aktiv waren [MEYER].

Die Ablagerungen des Rheinischen Trass weisen verschiedene Zonen bzw. Qualitäten auf. Unterschiedlich stark ausgeprägte puzzolanische Eigenschaften ergeben sich in Abhängigkeit des Verfestigungsgrades der Ascheströme, wobei tiefer liegende, zu Stein verfestigte Bereiche eine höhere Puzzolanität aufweisen als die höher gelegenen, zum Teil noch unverfestigten Aschen [KRAUS]. Entsprechend wichtig sind eine konstante chemische Zusammensetzung und die Erfüllung der normativen Anforderungen. Tabelle 4-6 verdeutlicht die Einordnung des Zusatzstoffes innerhalb der normativen Restriktionen.

Tabelle 4-6: Komposition des Trassmehls der Firma Tubag

Bestandteile	Kennwerte	Vorgabe DIN 51043	Tubag Trassmehl
CaO		k.V.	4,66 M.-%
SiO ₂		$50 < x \leq 75$ M.-%	58,60 M.-%
Al ₂ O ₃		$10 < x \leq 25$ M.-%	17,72 M.-%
Fe ₂ O ₃		k.V.	6,18 M.-%
		CaO+MgO $\leq 15,0$ M.-%	7,01 M.-%
MgO		k.V.	2,35 M.-%
K ₂ O		k.V.	5,06 M.-%
Na ₂ O		$\leq 10,0$ M.-%	3,41 M.-%
SO ₃		$\leq 1,0$ M.-%	0,12 M.-%
CL ⁻		$\leq 0,1$ M.-%	0,06 M.-%
TiO ₂		k.V.	1,01 M.-%
CO ₂		$\leq 7,0$ M.-%	0,99 M.-%
P ₂ O ₅		k.V.	0,25 M.-%
	Blaine-Wert	≥ 5000 cm ² /g	6000 cm ² /g

Der reine Anblick der Oxide lässt bei Trass ähnliche Reaktivitätseigenschaften erwarten wie es bei Flugasche der Fall ist, da sich deren prozentuale Aufteilungen ähneln. Jedoch hängt die puzzolanische Reaktionsfähigkeit in starkem Maße von dem reaktiven SiO₂-Anteil und der Basizität des ursprünglichen Tuffgesteins ab [LORENZ et al. 2000].

Kalksteinmehl [SH]

Bei dem untersuchten Zusatzstoff des Typs I handelt es sich um ein inertes Gesteinsmehl beziehungsweise einen Füller nach DIN EN 12620. Dies entspricht einer Gesteinskörnung, deren überwiegender Teil an Partikeln durch das 0,063-mm-Sieb²⁰ fällt und welche Baustoffen zur Erreichung bestimmter Eigenschaften zugegeben werden kann.

SH Easyflow ist ein sehr fein gemahlener, hochreiner Kalkstein (über 99 Prozent CaCO₃). Entsprechend können die Vorgaben an Maximalgehalte²¹ von Chloriden, Reinheit, Gesamtschwefel oder säurelöslichen Sulfaten eindeutig eingehalten werden. Die Korngrößenverteilung ist in dem beschriebenen Feinstbereich relativ breit, was sich in dem ausgedehnten Spektrum der Partikelgrößen in Abbildung 4-6 nachvollziehen lässt.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Reaktivität kann unter Umständen teilweise auf der Bereitstellung von Oberflächen als Keim für zusätzliche Hydratationsprodukte charakterisiert werden. Der durchgeführte direkte

²⁰ DIN EN 933-1

²¹ DIN EN 12620

Vergleich des inerten Füllers mit Reaktionspotenzial besitzenden Zusatzstoffen lässt hierzu neue Erkenntnisse erwarten.

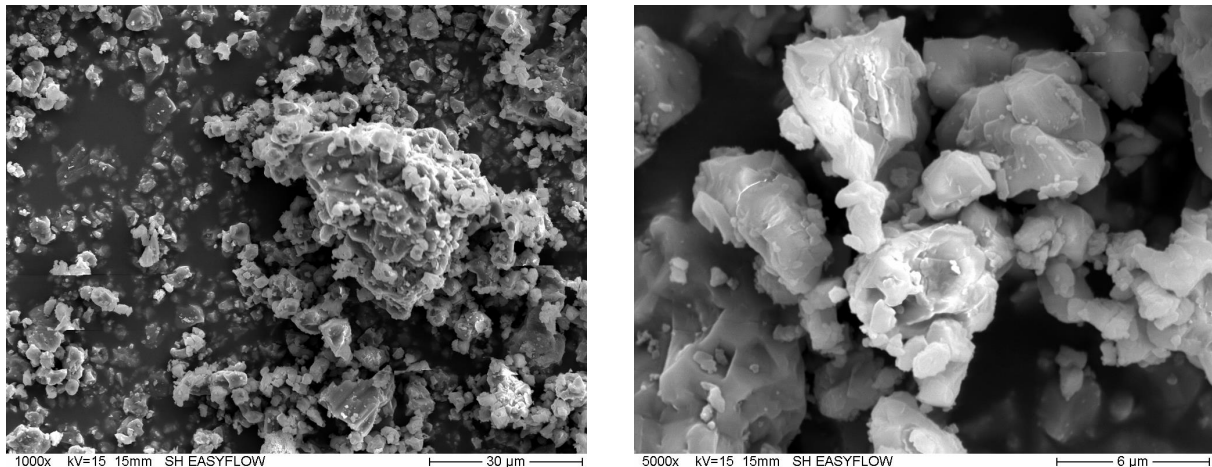


Abbildung 4-6: REM-Aufnahme unterschiedlicher Vergrößerung des Kalksteinmehls

Die mikroskopischen Aufnahmen verdeutlichen die hohe spezifische Oberfläche des untersuchten Materials. Der Carbonatisierungsvorgang im Beton beeinflusst das alkalische Milieu durch den Verbrauch von Calciumhydroxid und die Entstehung von Calciumcarbonat. Da das Gesteinsmehl ebenfalls, wie bereits beschrieben, mineralologisch reines Calciumcarbonat beinhaltet, bestand die Aussicht durch die mikrostrukturellen Analysen zwischen der bewusst beigefügten Menge und der aus dem Reaktionsprozess entstandenen unterscheiden zu können.

Hüttensand [HÜ]

Forschungsarbeiten der Vergangenheit zeigen, dass die chemische Zusammensetzung von Hüttensand alleine kein eindeutiges Beurteilungskriterium für seine Hydraulizität liefern kann [SCHNEIDER]. Zudem erläutern eigene Ausführungen aus Kapitel 2.2.2 die bisher nicht abschließend geklärte Einordnung des Hüttensands als eigenständiges Bindemittel und die aktuellen Normungsschwierigkeiten bei der Anrechnung als Betonzusatzstoff auf den w/z-Wert. Dennoch ist hinreichend bekannt, dass die Zusatzstoff-Reaktivität stark von dessen Komposition abhängt [EHRENBERG-2, WEISE]. Demzufolge ist ein Hüttensand (siehe Tabelle 4-7.) Bestandteil des Betrachtungsspektrums.

Tabelle 4-7: Komposition des Hüttensands der Firma Dyckerhoff, Werk Amöneburg

Bestandteile	Kennwerte	Vorgabe DIN EN 15167-1	Hüttensand
CaO		k.V.	42,44 M.-%
SiO ₂		≥ 25,0 M.-%	35,85 M.-%
Al ₂ O ₃		k.V.	11,38 M.-%
Fe ₂ O ₃		k.V.	0,41 M.-%
		(CaO+MgO)/SiO ₂ ≥ 1,0	1,35
		CaO+MgO+SiO ₂ ≥ 66,6 M.-%	84,29 M.-%
MgO		≤ 18,0 M.-%	6,00 M.-%
K ₂ O		k.V.	0,37 M.-%
Na ₂ O		≤ 5,0 M.-%	0,22 M.-%
SO ₃		≤ 2,5 M.-%	0,17 M.-%
CL ⁻		≤ 0,1 M.-%	0,01 M.-%
MnO		k.V.	0,26 M.-%
Mn ₂ O ₃		k.V.	0,28 M.-%
S ⁻²		≤ 2,0 M.-%	1,25 M.-%
TiO ₂		k.V.	0,78 M.-%
	Blaine-Wert	≥ 2750 cm ² /g	4000 cm ² /g

Existierende Regelwerke setzen differenzierte Anforderungen an den chemischen Aufbau von Hüttensand voraus. Solche Vorgaben setzen Betrachtungen voraus, die in Ansätzen dem eigens gewählten theoretischen Lösungsweg zur aufgeworfenen Problemstellung entsprechen. Sie dienen einer neuartigen Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Betonzusatzstoffen. Nachfolgend werden diese normativen Kennziffern und Grenzwerte kurz erläutert und der untersuchte Hüttensand eingeordnet.

In der heutigen europäischen Zementnorm DIN EN 197-1 sind die Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement geregelt. Insgesamt sind elf Zemente mit unterschiedlichen Gehalten an Hüttensand aufgeführt, bei denen der Hüttensandgehalt zwischen 6 M.-% beim CEM II/A-S und 95 M.-% für den Hochofenzement CEM III/C variiert. Die Vorschrift beinhaltet eine Formel für die Basizität von Hüttensanden²²:

$$\frac{\text{CaO}+\text{MgO}}{\text{SiO}_2} > 1,0 \quad (4-1)$$

Die Gleichung (4-1) folgt der Annahme, dass basischere Hüttensande in der Regel hydraulisch reaktiver sind [ÖZBAY et al.]. In mehreren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass höhere Gehalte an Calcium-, Aluminium- und Magnesiumoxid

²² Ebenso in DIN EN 15167-1

im Hüttensand dessen Reaktivität beschleunigen und Siliciumdioxid diese reduziert [PAL et al.]. Das Verhältnis von Calciumoxid - auch addiert mit Magnesiumoxid - zu Siliciumdioxid wird dementsprechend auch als Hydraulizitätskennziffer bezeichnet [DAfStb 2007]. Dieses Verhältnis sollte für eine ausreichende Reaktivität des Hüttensandes über 1,0 liegen.

Die europäischen Normen DIN EN 15167-1 und DIN EN 15167-2, welche seit 2003, angeregt durch Großbritannien, erarbeitet und 2007 bauaufsichtlich eingeführt wurden [EHRENBERG-1], regeln die Anforderungen an Hüttensandmehl zur Verwendung in Beton, Mörtel und Einpressmörtel. Der Anwendungsbereich dieser Normen liegt in den chemischen und physikalischen Eigenschaften von Hüttensand sowie in Verfahren für die Güteüberwachung beim Einsatz von Hüttensandmehl als Zusatzstoff Typ II und deckt sich mit denen aus Gleichung (4-1). Der untersuchte Zement weist eine Basizität von etwa 1,35 auf und besitzt somit nach dieser Klassifizierung eine starke Reaktivität. Anforderungen eines Blaine Werts²³ von mehr als 2750 cm²/g wurden mit 4000 cm²/g ebenso wie die vorgegebene Festigkeitsentwicklung von dem Hüttensand aus dem hier durchgeführten Versuchsprogramm erfüllt.

In der Praxis existieren zahlreiche sogenannte F-Werte, die die unterschiedlichen chemischen Bestandteile einbeziehen, um Aussagen über die Reaktivität zu treffen. Diese können jedoch nicht als allgemeingültige Bewertungskriterien dienen, da die Reaktionen von Hüttensand zum einen durch Interaktionen der Komponenten gekennzeichnet sind und zum anderen weitere Faktoren nicht vernachlässigbar sind [SCHNEIDER]. Auf einer Tagung des DAfStb im November 2014 stellte der Ausschuss sein Forschungsvorhaben bezüglich der Anwendung von Hüttensand als Betonzusatzstoff vor. Ziel war die Bildung von Hüttensandklassen mit der Definition von unterschiedlichen k-Werten. Die Klasseneinteilung sollte durch die Berechnung eines F-Wertes nach folgender Gleichung erfolgen:

$$\text{F-Wert} = \frac{\text{CaO} + 0.5 \cdot \text{S}^2 + 0.5 \cdot \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{MnO}} \quad (4-2)$$

Der auf seine Reaktivität hin getestete Hüttensand besitzt einen rechnerischen F-Wert von 1,59 und würde somit nach DAfStb 2007 einen k-Wert von 0,8 zugeordnet bekommen, was erneut ausgeprägte Reaktivitätseigenschaften erwarten lässt.

4.2 Probenherstellung

Bedeutende Ziele bei der Anfertigung von zu analysierenden Proben aus Leim, Mörtel oder Beton sind Homogenität sowie Reproduzierbarkeit. Um dies zu gewährleisten, müssen Herstellungsprozess, Probenlagerung, Nachbehandlung sowie Messungsvorbereitung auf die Ausgangsstoffe und anschließend durchgeführte Untersuchungsmethoden abgestimmt sein.

²³ DIN 66126

Im Gegensatz zu Festigkeits- und Konsistenzuntersuchungen an Mörtel und Beton, für welche unter anderem in den Vorschriften DIN EN 12390, DIN EN 12350 und DIN EN 196 normative Ausführungsdirektiven existieren, gibt es ein solches im Detail ausformuliertes Regelwerk für die Mikrostrukturanalyse bisher nicht. Obwohl Forschungstätigkeiten auf internationaler Ebene im Bereich der zementgebundenen Materialien seit geraumer Zeit Abstand von reinen Betrachtungen der Makroebene nehmen und Einblicke in Mikro- und Nanoskalen weit verbreitet sind, ist der Weg zu standardisierten Vorgehensweisen noch weit. Dies bedingt eine hohe Präzision bei der Durchführung und Dokumentation der angewandten Untersuchungsmethoden.

Ein zusätzlich Genauigkeit erfordernder Faktor ist, dass die Probenmengen bei morphologischen und chemisch-physikalischen Betrachtungen naturgemäß sehr gering sind und die Einflussnahme von Inhomogenitäten dementsprechend groß ist. Um die Auswertung der Ergebnisse nachvollziehbar zu machen und den angestrebten Beitrag zum verbesserten Verständnis der Reaktivität leisten zu können, sind Vorgehensweise und Methodik nachfolgend in angemessenem Umfang verbaliter beschrieben.

4.2.1 Leimzusammensetzung und Probenbezeichnung

Der aus der Betontechnologie hinreichend bekannte w/z-Wert, der das Verhältnis von Wasser zu Zement angibt, und wie bereits erläutert viele Werkstoffeigenschaften maßgeblich beeinflusst, wurde in dieser Ausarbeitung in den w/b-Wert, das Verhältnis von Wasser zu Bindemittel, abgewandelt. Insgesamt wurden neun verschiedene potenzielle Betonzusatzstoffe mit den w/b-Werten von 0,35 und 0,45 auf ihre Reaktivitätseigenschaften hin untersucht. Der Gesamtanteil von chemisch und physikalisch gebundenem Wasser bei der Zementhydratation liegt bei 40 %. Die Auswahl der beiden w/b-Werte ermöglicht eine Systembetrachtung, in welcher einerseits eine unzureichende Menge an Wasser und andererseits ein Wasserüberschuss vorliegen.

Von dem untersuchten Zusatzstoff wurden insgesamt zwölf Mischungen hergestellt. Für die beiden gewählten w/b-Werte gab es jeweils sechs verschiedene Zusatzstoffdosierungen von 3, 5, 10, 20, 30 und 40 Prozent. Hüttensand bildet hierbei, aufgrund seines speziellen Reaktionsverhaltens (siehe Kapitel 2.2.2 und Kapitel 4.1.3), und seiner normativen Ausnahmesituation einen Sonderfall. Seine Dosierungen wurden bis zu 95 Prozent hinauf gewählt. Dabei ersetzt der Zusatzstoff prozentual den Zement. Tabelle 4-8 verdeutlicht exemplarisch die Leimzusammensetzung.

Zunächst wurde eine Referenzmischung konzipiert, welche mit 1,2 Liter Volumen ausreichend Material für die angedachten Proben bereitstellt. Ähnlich der Betontechnologie des Mischungsentwurfs ist das Massen- und nicht das Volumenverhältnis von Wasser zu Bindemittel konstant gehalten worden. Folglich verändert sich das Leimvolumen in Abhängigkeit der Dichte und Zugabemenge des Zusatzstoffs.

Tabelle 4-8: Erläuterungsbeispiel der Zusammensetzung untersuchter Leimrezepturen

Material	Rezeptur für circa 1,2 Liter Leim					
	045-L-Referenz			045-L-10 Zusatzstoff		
	Dichte [g/cm ³]	Menge [g]	Volumen [l]	Dichte [g/cm ³]	Menge [g]	Volumen [l]
Zement	3,10	1.553,24	501,04	3,10	1.397,92	450,94
Betonzusatzstoff BZ	0,00	0,00	0,00	2,20	155,32	70,60
Wasser	1,00	698,96	698,96	1,00	698,96	698,96
FM Sika Gold	1,10	0,00	0,00	1,10	2,69	2,44
Feststoffgehalt FM [%]	30,00			30,00		
Summe		2.252,19	1.200,00		2.254,89	1.222,95

Gegenüber der Referenzmischung sind bei einer Dosierung von zehn Prozent an Zusatzstoff die Wassermenge unverändert und die Zementmasse um eben diese Prozentmenge durch den Zusatzstoff ausgetauscht. Um das Massenverhältnis konstant zu halten, ergibt sich die Einwaage an Zusatzstoff durch die Zementreduktion. Die Fließmitteldosierung, soweit zur Erreichung des Zielkonsistenzbereichs notwendig, wurde während des Mischvorgangs ermittelt und dokumentiert.

Da in der Ergebnisdiskussion und in graphischen Auswertungen oftmals Rezepturnamen auftauchen, sei die Systematik der Nomenklatur an dieser Stelle kurz erläutert. In der Probenkennzeichnung geben die ersten drei Ziffern (035 oder 045) den w/b-Wert an. Das mittige und mit einem Bindestrich abgetrennte Kürzel L/M kennzeichnet die Unterscheidung zwischen Leim und Mörtel, wobei Mörteluntersuchungen nur zur Überprüfung der Modellansätze durchgeführt wurden. Nachfolgende Zahlenwerte geben den Gehalt an Zusatzstoff von 3 bis 95 Prozent wieder. Die abschließenden beiden Schriftzeichen geben dessen Art an, entsprechend den Kurzbezeichnungen von Kapitel 4.1 beziehungsweise Tabelle 4-2. Abschließend ist das Probenalter zum Analysezeitpunkt aufgeführt. Schematisiert ist die Namensgebung in Abbildung 4-7 dargestellt.

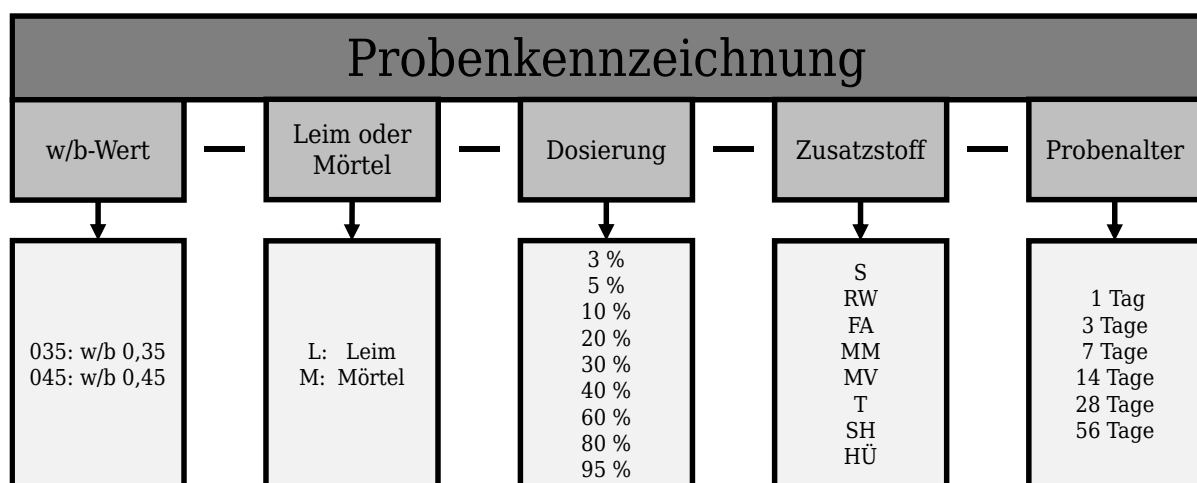


Abbildung 4-7: Schematisierung der Probenkennzeichnung des Versuchsprogramms

4.2.2 Leimanfertigung

Mischtechnik, Mischregime sowie Mischintensität sind auf die verwendeten Ausgangsstoffe abzustimmen, konstant zu halten und zu dokumentieren. Im Idealfall sollte bereits vor der Festlegung der Mischparameter bekannt sein, welche Analysemethoden im Anschluss durchgeführt werden.

Für die mikrostrukturellen und thermischen Untersuchungen an Betonzusatzstoffen mit differenzierten Reaktionsverhalten dieser Ausarbeitung, wurde eine Betrachtung auf Leimebene gewählt. Sowohl Mörtel als auch Beton setzen Gesteinskörnung unterschiedlicher Kornfraktionen lediglich als Füllmaterial ein. Die Zementsteinmatrix und die Kontaktzonen werden jedoch hauptsächlich von der Bindemittelzusammensetzung bestimmt. Um eine allgemeine Aussage über die Reaktivität beliebiger Materialien in Zusammenwirkung mit Zement erzielen zu können, ist eine Leimbetrachtung zielführend. In dieser Ausarbeitung wurden Mörtelmischungen lediglich für die Überprüfung prognostizierter Materialkennwerte angefertigt.

Sämtliche Zusatzstoffe des Versuchsprogramms besitzen eine Partikelgröße ähnlich dem Zement im Mikrometerbereich oder gar feiner. Die Leimmischungen, welche jeweils Wasser, Zusatzstoff und Zement enthalten, sind mit einem Kolloidalmischer der Firma MAT Mischanlagentechnik GmbH jeweils zwei Minuten lang bei 60 Hz gemischt worden, um eine homogene Suspension zu erhalten (Abbildung 4-8 mittig). Erkenntnisreich sollten die teilweise bewusst überdosierten Gehalte an Zusatzstoffen sein. Jedoch bewirkte deren Feinheit, insbesondere bei einem niedrigen Verhältnis von Wasser zu Bindemittel, den Einsatz eines Fließmittels, welches in seiner Art für die gesamte Versuchsreihe konstant gehalten wurde.

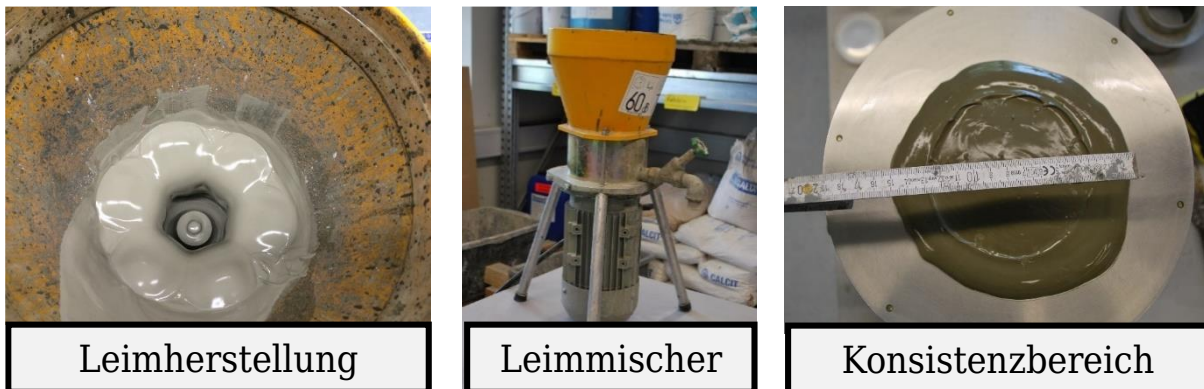


Abbildung 4-8: Details der Leimherstellung²⁴

Als Zielparame-ter für die Dosierung des Polycarboxylatether basierten Plastifizierers wurde ein relativ grober Konsistenzbereich festgelegt, da rheologische Betrachtungen nicht im Untersuchungsspektrum dieser Ausarbeitung liegen. Für eine ausreichende Verarbeitbarkeit und zur Vermeidung von Entmischungsneigungen oder Grobporen, wurde nach Abschluss des zuvor beschriebenen Mischregimes eine Konsistenzmessung durchgeführt. Das Ausbreitmaß nach DIN EN 1015-3 mit Hilfe des Hägermann Trichters, ohne das

²⁴ Bilder aus WEISE 2018

15-malige Heben des Ausbreittisches, sollte zwischen 15 und 20 cm betragen (Abbildung 4-8 rechts). Bei zu weicher Konsistenz wurde die Mischung verworfen, bei zu steifer Konsistenz kam es zu einer Nachdosierung des Fließmittels. Lag das Fließverhalten im Zielbereich, so wurde die Dosiermenge dokumentiert. Diese Vorgehensweise diente dem Erreichen vergleichbarer Verarbeitungseigenschaften, um Ergebnisbeeinflussungen diesseitig ausschließen zu können.

4.2.3 Stoppen des Hydratationsfortschritts

Ein Stoppen der Hydratation ist für die experimentelle Analyse von Reaktionsprodukten sowie der Porenstruktur von gehärteten Zementleimen oftmals erforderlich. Für eine Beurteilung der Reaktivität von zementösen Systemen ist diese Vorgehensweise mit Ausnahme von in situ Messungen zielführend und ermöglicht eine ergebnisorientierte Bewertung der Morphologie und Chemomechanik. In den ersten Stunden und Tagen nach dem Mischvorgang sind die Stoffumwandlungen zwischen Reaktanten und Produkten, bedingt durch die chemischen Reaktionsprozesse der Hydratation, immens. Für die Evaluation eines Segments dieser Periode, ist das Festhalten des jeweilig zu untersuchenden Istzustands notwendig, da eine fortschreitende Reaktionskinetik, welche unter Temperaturzufuhr sogar beschleunigt würde, die Betrachtung und den Vergleich unterschiedlicher Zement-Zusatzstoff-Kombinationen mit den üblicherweise eingesetzten Gerätschaften der mikrostrukturellen Analyse unmöglich macht. Die Entfernung des Porenwassers aus dem zementösen System kann für die Auswertung selbst dann hilfreich sein, wenn die angedachte Untersuchungsmethode dies nicht explizit für eine angemessene Versuchsdurchführung voraussetzt.

Der beschriebene Stoppvorgang setzt voraus, eine der reagierenden Komponenten aus dem System zu entfernen, ohne dabei eine Wandlung der bereits entstanden Reaktionsprodukte in der Mikrostruktur zu bewirken. Bei der Hydratation eignet sich Wasser als die aktivierende Komponente hierfür in besonderem Maße, da eine Freisetzung mit unterschiedlichen Methoden möglich ist. Jedoch sollte für eine hinreichende Beurteilung des Fortschritts der Reaktivität nur freies Wasser aus den Poren entfernt werden, während das in den Hydratphasen gebundene Wasser enthalten bleibt. Die Oberflächenspannung des entzogenen Wassers in den Menisken kann zu Spannungen in den Porenwänden führen, welche zum Zusammenschluss feiner Poren in größeren Poren endet und somit die eigentliche Struktur verändert.

Im Allgemeinen gibt es Klassifikationen von Wasser im hydratisierten Zementleim. Wasser in den Kapillarporen, deren Durchmesser im Bereich von hundert Nanometern liegt, ist weitestgehend frei von physikalischen Wechselwirkungen. Folglich steht es Reaktionsprozessen zur Verfügung, welche zu einem Fortschreiten der Hydratation führen würden. Somit gilt es, dieses Wasser zum Stoppen der Hydratation zu entfernen. Wasser in den Gelporen hingegen wird durch die starke Wasserstoffbindung an der Oberfläche des Hauptzementhydratationsprodukts, Calciumsilicathydrat (CSH), gehalten. Diese Poren haben einen Durchmesser von etwa einem Nanometer und ein Entfernen dieses Wassers würde erhebliche mikrostrukturelle Schrumpfverformungen an der Matrix verursachen.

Die Berechnung des Porendrucks nach [SCHERER] hängt von der Oberflächenspannung des Wassers und dessen Kontaktwinkel zum Zementstein ab. Nachfolgende Gleichung verdeutlicht diesen Sachverhalt:

$$P = \gamma_{FD} \cdot \cos(\theta) \cdot \frac{S \cdot \rho_B}{\varphi} \quad (4-3)$$

Ein beispielhafter Porendruck P im Zementstein berechnet sich mit einer Oberflächenspannung des Wassers $\gamma_{FD} = 0,073 \text{ N/m}$, einer spezifischen Oberfläche des Zementsteins S von $50 \text{ m}^2/\text{g}$, einer Rohdichte des Zementsteins von $\rho_B = 2000 \text{ kg/m}^3$ und einer Porosität φ von 0,25 Prozent zu $29,2 \text{ MPa}$ [Materialkennwerte nach KOENDERS und GRÜBL et al.]. Wenn ein Winkel von $\theta = 0$ angenommen wird, zeigt sich, dass ein solch enormer Druck die Mikrostruktur im jungen Alter sowie die Porenbildung in Teilen zerstören kann.

Chemisch gebundenes Wasser und Kristallwasser sind ein integraler Bestandteil der Struktur von hydratisierten Silikatphasen des Zementsteins. Diese Art des Wassers kann nur extrahiert werden, wenn Hydrate abgebaut werden. Ein Stoppen der Hydratation durch Entfernen dieser beiden Arten von Wasser ist unerwünscht, da die Zusammensetzung und die Mikrostruktur der Zementhydrate dadurch verändert werden könnten. Das Ergebnis wäre die Ausgabe falscher Informationen über die in dem ausgehärteten Zementstein vorhandenen Phasen bei der jeweils durchgeführten Analyseverfahren [COLLIÉ et al.]. Zur Entfernung des Wassers aus dem Zementstein stehen nach heutigem Stand der Technik unterschiedliche Methoden zur Verfügung, welche nachfolgend erläutert werden.

Direkte Methoden

Direkte Trocknungstechniken basieren auf Sublimation oder Verdunstung. Zu ihnen zählen die Ofentrocknung, die Gefriertrocknung, die Trocknung in der Mikrowelle, die Trockeneis-Trocknung (D-drying), die Vakuumtrocknung und die Perchlorate-Trocknung (P-drying). Die drei erst genannten Methoden verändern den Aggregatzustand des Wassers durch Absenken oder Erhöhung der Temperatur. Sie entfernen das freie Wasser effizient und stoppen die Hydratationsprozesse rapide, was zudem dabei hilft, einen Fortschritt der Karbonatisierung effektiv zu verhindern. Allerdings wird das Strukturwasser hierbei in Teilen entfernt, was einen Abbau von Ettringit und der Monosulfat-Phasen zur Folge hat [KHOSHNAZAR I et al.].

Die Ofentrocknung zwischen 60 und 105 °C bis zur Massenkonstanz, welche mit weniger als $0,1 \text{ M.-%}$ Gewichtsverlust in 24 Stunden definiert ist, stellt die am meisten verbreitete Trocknungsmethode dar. Dies liegt insbesondere an der relativ leichten Durchführung und dem vergleichsweise wenig anspruchsvollen Equipment. Untersuchungen ergaben jedoch Schädigungen in der Mikrostruktur, den CSH Phasen und verfälschte Gewichtsverluste bei thermischen Analysen [GALLÉ, SNOECK, KONECNY et al.]. Zudem wird durch die hohe Temperatur die Hydratation beschleunigt und so können, bedingt durch die unterschiedliche thermische Ausdehnung einzelner Bestandteile des zementös gebundenen Systems, Mikrorisse entstehen [BEAUDOIN et al. 2004]. Die Trocknung in der Mikrowelle verstärkt die beschriebenen negativen Aspekte der Ofentrocknung weitergehend. Bei der Trocknung in der Mikrowelle steigt die Temperatur,

während der Luftdruck konstant bleibt. Der Dampfdruck des Wassers steigt an, bis dieser den Luftdruck an der Grenze zum Siedepunkt erreicht. Der Verdunstungsgrad erhöht sich mit dem Dampfdruck des Wassers, sodass sich Menisken formen und ein Kapillardruck in der Flüssigkeit entsteht. Bei dieser Art der Erwärmung nehmen lose zusammenhängende Wassermoleküle elektromagnetische Strahlung auf, was zu einem rapiden Temperaturanstieg und einem Feuchtigkeitsaustausch führt [ZHANG, J et al.].

Bei der Gefriertrocknung wird die Probe in flüssigen Stickstoff (-196 °C) getaucht, was ein sofortiges Stoppen der Hydratation durch Schockgefrieren des freien Wassers bewirkt. Anschließend werden in einem Gefriertrockner die gefrorenen Wassermoleküle direkt von ihrer Kristallstruktur in Gas sublimiert, ohne dabei in einen flüssigen Aggregatzustand überzugehen. Bei diesem Vorgang stellt sich analog zum Wasser ein ganz bestimmter, von der Eistemperatur abhängiger Dampfdruck über dem Eis ein. Wird anschließend durch ein Absenken des Drucks (Vakuum) ein der Eistemperatur entsprechender Dampfdruck erzeugt, so sublimieren aus der Eisoberfläche ebenso viele Moleküle, wie an ihr kondensieren, wodurch sich ein Gleichgewichtszustand einstellt [BOCKHARDT et al.]. Infolge weiterer Druckabsenkung sublimieren mehr Moleküle als wieder kondensieren. Wird dann der entstehende Wasserdampf kontinuierlich unter Aufrechterhaltung des Dampfdrucks abgesaugt, so sublimiert das Eis vollständig ab. Die Vorteile des geringen Porendrucks dieses Verfahrens einerseits und die zielgenaue Beurteilung des Reaktionsfortschritts zu einem ausgewählten Zeitpunkt andererseits sind hier offensichtlich. In gleichem Maße lassen sich Schädigungen der CSH-Phasen, der Ettringitstruktur und des Mikroporengefüges bedingt durch thermomechanische Prozesse des Gefriervorgangs nachvollziehen [ZENG, MAKAR, ZHANG, L. et al.].

Die Trockeneis-Trocknungsvorrichtung besteht aus einem Exsikkator, der mit einer Vakuumpumpe durch einen Seitenarm verbunden ist, die von einer Mischung aus festem CO₂ und Alkohol bei einer Temperatur von -79 °C gehalten wird. Ähnlich der Gefriertrocknung wird dem System das Wasser durch Sublimation entzogen, jedoch ist der Vorgang aufgrund des geringen Wasserdampfdrucks zwar schonend, dauert aber 14 Tage oder länger [KORPA et al.]. Folgerichtig ist eine Momentaufnahme der Hydratation gerade im jungen Alter nicht gewährleistet [Zhang, J. et al.]. Probentrocknung im Vakuum durch Unterdruck oder im Exsikkator mit Feuchtigkeit entziehenden Perchloraten besitzen ebenfalls den Nachteil des in sich lange andauernden Prozessablaufs, der eine Momentaufnahme des Hydratationsfortschritts unmöglich macht.

Ein generelles Problem bei direkten Trocknungsmethoden ist, dass die Zeitdauer und die Intensität der Trocknung bestimmen, ob und wieviel von dem chemisch gebundenen Wasser entfernt wird. Schonendes Trocknen, wie im Vakuum mit einer Absaugvorrichtung, ist effizient und erhält die Hydrate. Diese Methode ist gleichzeitig jedoch zu schonend, um die Hydratation unmittelbar zu stoppen und entfernt nur einen Teil des Gelwassers, das mit den CSH Phasen verbunden ist. Rapide Absenkung oder Erhöhung der Temperaturen hingegen entfernt das freie Wasser effektiv, kann allerdings das Gefüge schädigen und dadurch wichtige Parameter der Untersuchungen verfälschen.

Indirekte Methoden / Lösungsmittelaustausch

Das Abstoppen der Hydratation des erhärteten Zementleims kann indirekt durch einen Austausch des Wassers in den Poren mit einem leichtflüchtigen Lösungsmittel erfolgen, welches im Anschluss unmittelbar verdunstet. Dies ist im Vergleich zu den direkten Trocknungsmethoden schonender, verändert spannungsbedingt weniger die Mikrostruktur und entfernt neben dem freien Wasser in den Kapillarporen das physikalisch gebundene Wasser, inklusive dort befindlicher gelöster Ionen [THOMAS]. Ein ideales Lösungsmittel ist mit Wasser mischbar und besitzt eine geringe Molekülgröße, so dass es in die kleinen Poren vordringen kann, ohne bei dem Austauschprozess das Wasser in den Ettringit- und Monosulfat-Phasen zu ersetzen [SCRIVENER et al.].

Methanol (CH_3OH), Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), Aceton ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) und Isopropanol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) werden in Forschungsarbeiten regelmäßig als Lösungsmittel eingesetzt. Bereits länger zurückliegende Untersuchungen belegen starke Wechselwirkungen von Methanol mit den Hydraten der Zementreaktion, wodurch teilweise das gebundene Wasser ersetzt wird [TAYLOR & TURNER, THOMAS et al.]. Nach KHOSHNAZAR II et al. wird synthetisch hergestelltes Ettringit durch Methanol gar vollständig abgebaut und Monosulfat-Phasen dehydrieren von zwölf auf zehn Wassermoleküle, während dieser Effekt bei Verwendung anderer Lösungsmittel in wesentlich geringerem Maße eintritt.

Alle polaren Lösungsmittel haben das Potenzial, sich an Hydrate zu binden und können infolgedessen selbst durch Trocknung im Vakuum nicht vollständig entfernt werden [BEAUDOIN et al. 1998]. Durch Kondensationsreaktionen hervorgerufene Dimerisierungen in den alkalischen Bedingungen des Zementleims, können Oxide als Nebenprodukte entstehen lassen und einen ungewollten Verlust von Wassermolekülen verursachen [COLLIER, GORCE, BEAUDOIN 2004 et al.]. Da die Kondensationsprodukte höhere Siedegrade besitzen als die Lösungsmittel, sind diese schwieriger durch anschließendes Trocknen zu entfernen. Bei thermogravimetrischen Analysen können im Laufe einer Messung Portlandit oder das Calciumoxid der CSH-Phasen mit den Kondensationsoxiden in Reaktion gehen. Daraus resultieren eine Unterbewertung der Menge an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und eine Überbewertung des Gehalts an CaCO_3 [SCRIVENER et al.]. Eine Vortrocknungsphase kann diese ungewollten Sekundärreaktionen verhindern [LOTHENBACH et al.], was ebenfalls für die folgende schematisierende Betrachtung eine Rolle spielt.

Evaluierungsuntersuchungen

Eine ideale Trocknungsmethode, welche reproduzierbare Ergebnisse liefert, auf uneingeschränkte Weise nur das nichtgebundene Wasser entfernt und gleichzeitig die Mikrostruktur vollständig erhält, existiert unglücklicherweise nicht [KORPA, ZHANG, J. et al.]. Die gewählte Stoppmethodik kann Ergebnisse für sämtliche nachfolgende Bewertungen und Schematisierungen in großem Maße beeinflussen. Aus diesem Grund wurde für das in dieser Arbeit vorgestellte Versuchsprogramm eine Testreihe zur Identifikation einer für diese Zwecke bestmögliche Entfernungstechnik von Wasser konzipiert und durchgeführt.

Ziel war es, die Einflüsse des Stoppvorgangs auf die Zusammensetzung des Zementsteins möglichst gering zu halten sowie das Reaktionsverhalten bei Einsatz von Betonzusatzstoffen realitätsnah wiederzugeben. Eine thermogravimetrische Untersuchung (siehe 4.3.1) ermöglicht diese Betrachtung. Die gewählten Betonzusatzstoffe in diesem Fall waren Flugasche und Silikastaub mit einer Dosierung von zehn Massenprozent, da diese ebenso Teil der Hauptversuchsreihe sind, ihre Einsatzmöglichkeit normativ geregelt ist und sie in der Bauindustrie eine besondere Bedeutung als Betonzusatzstoff erlangt haben [MALLON]. Bei den zwei Verhältnissen von Wasser zu Bindemittel (0,35 und 0,45) der späteren Betrachtungen ist jeweils nach 7 und 14 Tagen mittels verschiedenartiger Entfernungstechniken die Hydratation gestoppt worden. Aceton und Isopropanol wurden als indirekte Methoden, Gefriertrockner und Mikrowelle als direkte Methoden untersucht. Zudem gab es von jeder Mischung eine unbehandelte Probe, deren Messung in situ zu dem jeweiligen Betrachtungszeitpunkt durchgeführt wurde und den wahrhaftigen Reaktionsfortschritt zum Vergleich liefert.

Die Vorversuche zeigten, was die einschlägige Fachliteratur bereits bestätigen konnte [LOTHENBACH et al.]. Eine Entfernungstechnik von Wasser, welche es ermöglicht den Hydratationsfortschritt zu einem gewissen Zeitpunkt exakt nachbilden zu können, existiert nicht. Durch die Vorversuche konnte nachgewiesen werden, dass mit den verwendeten Gerätschaften und Ausgangsstoffen direkte Methoden zur Entfernung des Wassers nicht geeignet sind. Abbildung 4-9 gibt den Massenverlust von zusatzstoffmodifizierten Proben wieder, deren Hydratationsverlauf mit verschiedenartigen Techniken gestoppt wurde, und welche innerhalb von 80 Minuten auf 1000 °C im Analysegerät erhitzt wurden (Details des Temperaturprogramms siehe Tabelle 4-10). Zudem konnte durch die Versuchsergebnisse deutlich eine am besten geeignete Entfernungsmethode für das freie Wasser im Zementstein identifiziert werden.

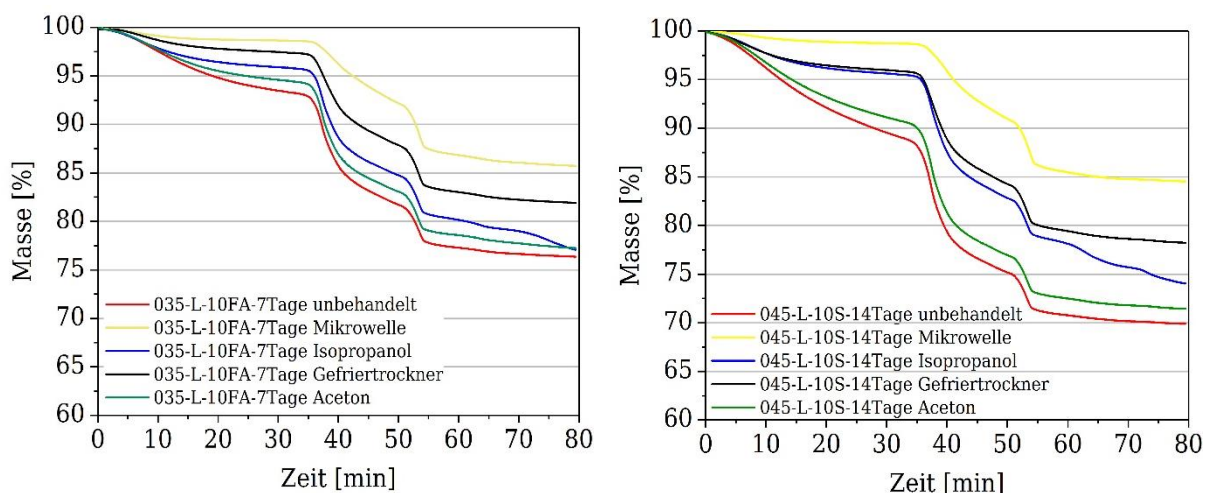


Abbildung 4-9: links: Massenverlust bei Erwärmung bis 1000°C einer 7 Tage alten Probe mit Flugasche; rechts: Massenverlust bei Erwärmung bis 1000°C einer 14 Tage alten Probe mit Silikastaub

Beim Einsatz von Flugasche als Betonzusatzstoff und der Verwendung des Lösungsmittels Isopropanol beziehungsweise Aceton, ist nach sieben Tagen ein Gesamtmassenverlust, bezogen auf das Probengewicht, ähnlich der unbehandelten Probe,

zu erkennen. Mikrowelle und Gefriertrockner entfernen dahingegen das Wasser nicht in ausreichendem Maße aus dem zementösen System.

Die rechte Graphik in Abbildung 4-9 stellt die Kurven einer 14 Tage alten, mit Silikastaub modifizierten Probe dar. Sie zeigt, dass die Acetonprobe einen im Verlauf fast identischen Massenverlust wie die unbehandelte Referenz aufweist. Zudem lassen die mit Isopropanol gestoppten Materialien zu fortgeschrittenem Messzeitpunkt, das heißt bei höheren Temperaturen, zunehmend Diversifikationen zu der Referenzprobe erkennen, was die Forschungsergebnisse von [SCRIVENER et al.] bestätigt. Da der Gesamtmassenverlust und dessen etappenweiser Verlauf wichtige Informationen über die Phasenzusammensetzung liefern, wurde auf Basis der Voruntersuchungen Aceton als Wasserentfernungstechnik für die hier betrachtete Versuchsreihe gewählt. Die quantitative Auswertung der Ableitungskurven des Massenverlusts (DTG-Kurven) aus Abbildung 4-10 bestätigt Aceton als ideal geeignetes Lösungsmittel für diese Forschungstätigkeit. Die Kurvenverläufe sind im Gegensatz zu den alternativen Methoden zum Stoppen der Hydratation annähernd parallel und geben somit nahe an der Wirklichkeit liegende Informationen über die Phasenzusammensetzung und den Hydratationszustand wieder.

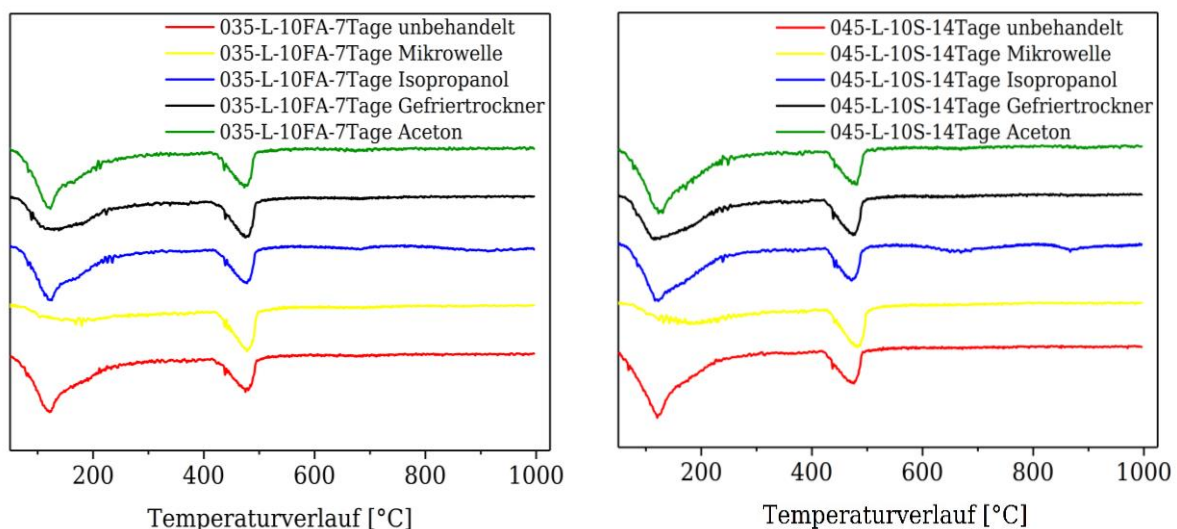


Abbildung 4-10: links: Quantitative DTG Kurvenverläufe der Vorversuchsreihe einer 7 Tage alten Probe mit Flugasche; rechts: Quantitative DTG Kurvenverläufe der Vorversuchsreihe einer 14 Tage alten Probe mit Silikastaub

4.2.4 Probennachbehandlung

Untersuchungen der thermischen Analyse benötigen in der Regel Proben geringer Menge in einem gemahlten Zustand. Die Hydratphasen von zementgebundenen Systemen reagieren sensitiv auf den Mahlvorgang, was bei Nichtbeachtung bestimmter Regeln und mangelnder Sorgfalt beim Ablauf des Mahlprozesses zum Verlust von Kristallwasser der Hydratphasen führen kann. Mechanisches Mahlen, ob trocken oder feucht, sollte aufgrund möglicher Wärmeentwicklung durch Reibung beim Zerkleinern in der Mühle und der daraus resultierenden Ergebnisverzerrung von TGA- oder XRD-Messungen nicht angewandt werden [LOTHENBACH et al.]. Eine empfohlene Vorgehensweise, um Proben für die

Analyse vorzubereiten, ist der schonende, händisch durchgeführte Mahlvorgang [SCRIVENER et al.].

Aus dem ausgehärteten Leim können Stückchen durch definierte Hammerschläge gewonnen werden. Sämtliche der so generierten Proben für die thermische Analyse des Versuchs- und Vorversuchsprogramms wurden anschließend in einem Achatmörser unter Zuhilfenahme eines Pistills von Hand fein gemahlen. Dieser trocken durchgeführte Mörservorgang erfolgte aus Gründen der Vergleichbarkeit bei jeder Probe über einen Zeitraum von etwa zwei Minuten.

Der Hydratationsvorgang wurde nach zuvor erörterter Vorversuche mittels Aceton als Lösungsmittel gestoppt. Die Nachbehandlung der gemörserten Proben erfolgte durch zweimalige Benetzung mit 5 ml einer über 99,5 %-igen Aceton-Lösung. Abschließend wurde optisch beurteilt, ob das Pulvergemisch trocken war und sich das Aceton vollständig verflüchtigt hatte. Bis dahin wurde der Mahlvorgang fortgesetzt. Die Arbeitsschritte sind in Abbildung 4-11 bis Abbildung 4-14²⁵ dargestellt.

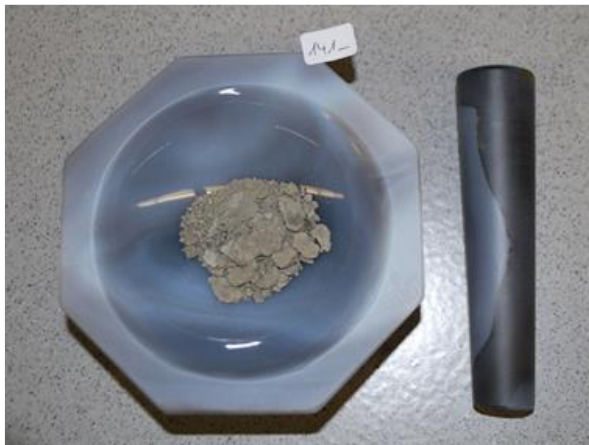


Abbildung 4-11: Stückchenentnahme



Abbildung 4-12: Trockenmörsern



Abbildung 4-13: Acetontrocknung



Abbildung 4-14: Stoppvorgang beendet

Das Reaktionsverhalten der Zusatzstoffe des Versuchsprogramms wurde im zeitlichen Verlauf nach einem Tag, 3, 7, 14, 28 und 56 Tagen ausgehend vom Mischzeitpunkt betrachtet. Hierbei wurde darauf geachtet, dass der Abschluss des

²⁵ Bilder aus WEISE 2018

Mischvorgangs tageszeitlich mit dem Stoppvorgang übereinstimmte, um die Reaktionsprozesse der fortschreitenden Hydratation festzuhalten und anschließend auszuwerten. Die unterschiedliche Dynamik im Reaktionsverlauf von Zement und puzzolanischen Zusatzstoffen, insbesondere zu Beginn des Reaktionsprozesses, begründet die zunächst kurz gewählten Zeitintervalle. In der Folgezeit verlangsamten sich die Reaktionsprozesse und die Betrachtungsabstände verlängern sich demgemäß. Tabelle 4-9 gibt einen Überblick der Analysemethoden, welche in den nachfolgenden Kapiteln 4.3 bis 4.5 ausführlich beschrieben werden, und dem zugehörigen Probenalter zum Untersuchungszeitpunkt.

Tabelle 4-9: Übersicht der Untersuchungszeitpunkte der durchgeführten Analysen jeweils für die w/b-Werte 0,35 und 0,45

Untersuchungsart	Untersuchungszeitpunkt [Tage]						
	0	1	3	7	14	28	56
Thermogravimetrie		X	X	X	X	X	X
Differenzkalorimetrie		X	X	X	X	X	X
Wärmeflusskalorimetrie							
Röntgenpulverdiffraktometrie	X						X
Gaspyknometrie		X	X	X	X	X	X

Thermogravimetrische und pyknometrische Untersuchungen erfolgten zu jedem der betrachteten Stoppzeitpunkte der Hydratation. Die Analyse der Kristallstruktur mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie hingegen sollte lediglich hydratationsbedingte Veränderungen im Lauf des Betrachtungsspektrums von der Leimherstellung bis zu 56 Tagen feststellen. Folglich wurden die einzelnen Ausgangsstoffe untersucht, was, in Tabelle 4-9 dargestellt, einem Untersuchungszeitpunkt von null Tagen entspricht.

4.2.5 Probenlagerung

In den Zeitintervallen von der Leimherstellung über die Nachbehandlung bis hin zu der Versuchsdurchführung mussten die Proben in unterschiedlicher Art und Weise gelagert werden (Abbildung 4-15). Der Leim wurde direkt nach dem Mischvorgang in luftdicht verschlossene Plastikbehälter abgefüllt und bei 20 °C im Normklima bis zum Zeitpunkt der Probennachbehandlung aufbewahrt. Der dichte Abschluss der Gefäße diente der Reduktion von Carbonatisierungs- und Austrocknungsvorgängen. Im Anschluss an die Nachbehandlung bis zum Zeitpunkt der jeweiligen Prüfung erfolgte die Aufbewahrung der gemahlenen Pulverproben in einem Glasbehälter mit Plastikdeckel. Stückchen für die Dichtebestimmung mit dem Heliumpyknometer (Kapitel 4.5.1) wurden für 14 Tage in Aceton gelagert, um den Hydratationsfortschritt aufzuhalten und fortan in einem Exsikkator bis zur Massenkonstanz aufbewahrt. Nach Erreichen der Massenkonstanz wurde die jeweilige Prüfung durchgeführt.

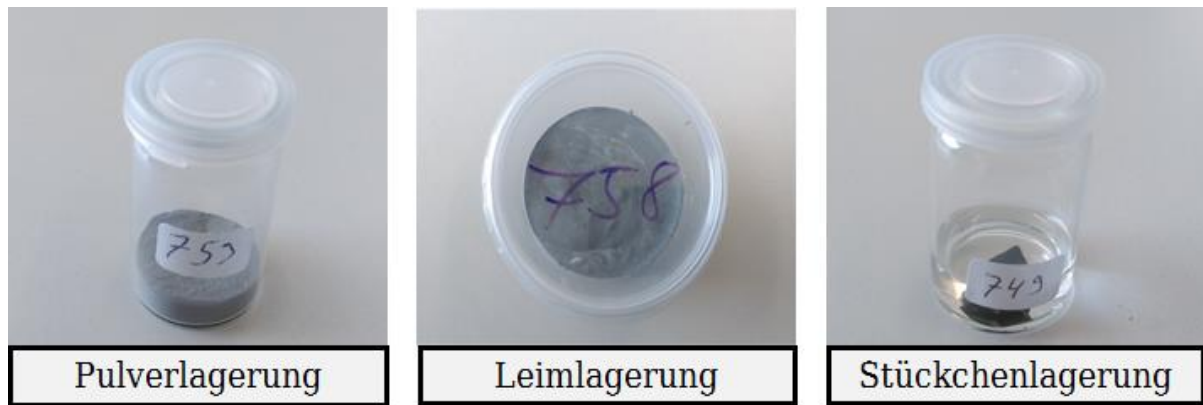


Abbildung 4-15: Varianten der Probenlagerung

4.3 Thermische Analysen

Die Resultate der angewandten Untersuchungsmethoden werden in starkem Maße von der Versuchsarchitektur beeinflusst. Heizrate, Messgerätschaft, Partikelgröße, Gastyp und, wie bereits erwähnt, die Vorbehandlung der Probe seien nur beispielhaft genannte Einflussfaktoren. Um eine Reproduzierbarkeit in anderen Einrichtungen oder Laboren in Ansätzen ermöglichen zu können, muss die Vorgehensweise bei der Versuchsausführung exakt und im Detail protokolliert werden. Nachfolgende Erläuterungen besitzen einen entsprechenden Grad an Deutlichkeit.

Thermische Analyse ist ein Überbegriff und beinhaltet verschiedene Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und / oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur beziehungsweise der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen ist [HEMMINGER et al.]. Weiterhin wird zwischen thermoanalytischen Methoden, Techniken und Verfahren unterschieden. Dabei wird die thermoanalytische Methode als synonym mit thermischer Analyse definiert, die sich in thermoanalytische Techniken (Messtechnik) und thermoanalytische Verfahren (Auswertung und Interpretation) unterteilt.²⁶

Zu der Gruppe von Analyse-Techniken gehören u.a. die thermogravimetrische Analyse (TGA), die Differenzthermoanalyse (DTA) und die dynamische Differenzkalorimetrie (DDK, oder englisch DSC). Bei der TGA wird die Gewichtsänderung der Probe während eines vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programms in einer definierten Atmosphäre gemessen. Bei der DTA wird die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer Vergleichsprobe gemessen und die DDK misst Wärmestromdifferenzen zwischen einer Probe und einer Referenzprobe, während beide einem vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programm unterworfen werden.²⁷

Mit Hilfe von thermischen Analysen lassen sich Teilprozesse der Hydratation und der puzzolanischen Reaktion erfassen, quantifizieren und beschreiben. Hierzu

²⁶ DIN 51005

²⁷ DIN 51006

dient oftmals bei der Auswertung die Ableitungsfunktion der thermogravimetrisch ermittelten Messkurve, die differenzierte thermogravimetrische Kurve (DTG-Kurve). Diese unterstützt kleine oder schlecht aufgelöste Massestufen besser und hilft die Temperatur des maximalen Reaktionsumsatzes zu bestimmen.

4.3.1 Thermogravimetrie

Die thermogravimetrische Analyse ist eine weit verbreitete Technik in der Baustoffforschung. Sie untersucht die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur und / oder Zeit. Die Probe ist dabei einer definierten Atmosphäre (inert und / oder oxidierend) ausgesetzt [RAMACHANDRAN et al.]. Massenänderungen treten beispielsweise beim Verdampfen, Zersetzen und bei chemischen Reaktionen der Probe auf. Dies ermöglicht Aussagen über die Menge an gebundenem Wasser in den unterschiedlichen Phasen der Hydratationsprodukte zementöser Materialien, beziehungsweise in dieser Ausarbeitung, deren Veränderung durch die beigemengten Betonzusatzstoffe.

Weiterhin ermöglicht die thermogravimetrische Analyse eine Bestimmung von anorganischen und organischen Füllstoffen in Proben [SCRIVENER et al.]. Neben der Ermittlung von Massenverlusten und des Glührückstandes am Ende einer Untersuchung ist der Verlauf der thermischen Zersetzung einer Probe von Interesse, da sie zur Identifizierung der Zusammensetzung dieser Probe dienen kann. Minerale und Hydrate können verschiedenartige thermische Reaktionen unterlaufen: Oxidation, Sublimation, Verdampfung, Decarbonatisierung, Dehydratisierung, Dekomposition, Phasentransformation oder Schmelzen. Diese Prozesse sind immer mit einem Gewichtsverlust oder einem exothermen beziehungsweise endothermen Vorgang assoziiert.

Die Temperaturbereiche, in denen solche Änderungen des Aggregatzustands auftreten, sind charakteristisch für bestimmte Hydratphasen oder Minerale. Dies ermöglicht die Verknüpfung zwischen thermischen Analysen und stöchiometrischen Betrachtungen. Am Beispiel von Portlandit (Abbildung 4-16) soll ein solcher Zusammenhang musterhaft verdeutlicht werden.

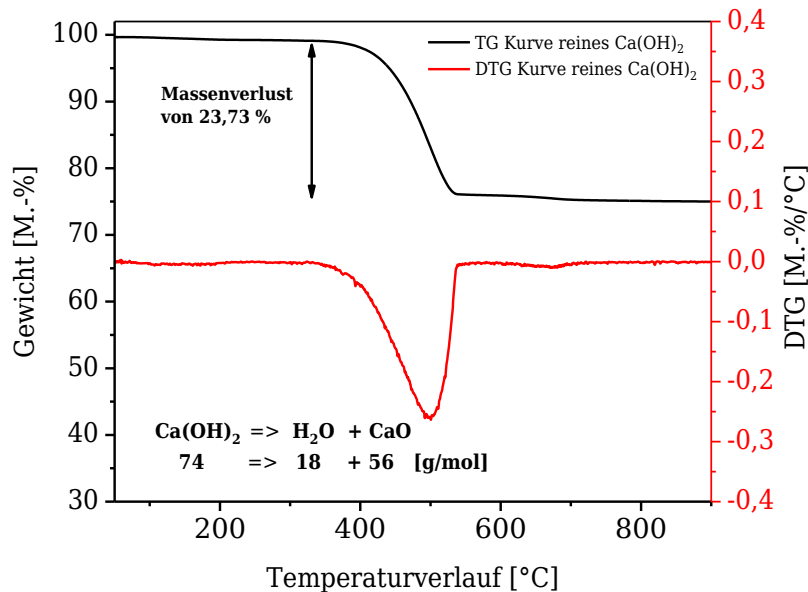


Abbildung 4-16: TG und DTG Kurve von Portlandit

Hierfür wird der Massenverlust um 450 °C in Verbindung mit der zugehörigen Ableitungsfunktion der DTG Kurve betrachtet. Dieser Temperaturbereich lässt sich eindeutig der Reaktion von Calciumhydroxid zu Wasser und Calciumoxid zuordnen. Diese Hypothese stimmt mit der gängigen wissenschaftlichen Fachliteratur überein. So ordnen ALARCON-RUIZ et al. der Reaktion von Calciumhydroxid im Zementleim den Temperaturbereich von 450 bis 550 °C zu, DE BELIE et al. geben 410 bis 480 °C an, PANE et al. 440 bis 520 °C und SCRIVENER et al. 400 bis 500 °C. Diese Werte konnten im eigenen Versuch mit reinem Calciumhydroxid (Portlandit) validiert werden.

So führten Untersuchungen der vorliegenden zu einem Massenverlust von 23,73 % zwischen 385 und 550 °C. Sämtliche Auswertungen thermogravimetrischer Kurven dieser Ausarbeitung erfolgten mit der sogenannten Tangentialmethode²⁸. Aktuelle Forschungsergebnisse diskutieren die Abweichungen dieser Methodik zur softwarebasierten Auswertung oder der schrittweisen Methode [VILLAGRÁN-ZACCARDI, ZHANG, Q. et al.]. Da jedoch keine Einigkeit über die Korrektheit beziehungsweise die Vorteile der einen gegenüber der anderen Methodik herrscht, erscheint die gewählte Auswertungssystematik für die vergleichenden Betrachtungen dieser Ausarbeitung zielführend.

Der zuvor beschriebene Massenverlust ist auf das Verdampfen des bei der Reaktion frei werdenden Wassers zurückzuführen. Die zugehörige Reaktionsgleichung lautet:



Die Molmassen von Calciumhydroxid (74 g/mol), Wasser (18 g/mol) und CaO (56 g/mol) sind bekannt. Der stöchiometrisch berechnete Massenverlust dieser Reaktion beträgt somit 24,32 %. Dies zeigt eine hinreichende Übereinstimmung

²⁸ In Anlehnung an DIN 51005

des Messergebnisses mit den theoretischen Werten und lässt nachfolgend durchgeführte und erläuterte Betrachtungen entsprechend zu.

Messprinzip

Eine Probe mit einer Ausgangsmasse m_0 befindet sich in einem geschlossenen Ofen unter definierter Atmosphäre und wird nach einem vorgegebenen Temperaturprogramm aufgeheizt (siehe Abbildung 4-17). Die Masse der Probe wird dabei kontinuierlich gemessen, sie unterscheidet sich um die Masseänderung Δm zur Ausgangsmasse m_0 und kann als $m(T)$ definiert werden [FRICK et al.].

Die Gewichtsveränderung muss hierbei nicht zwingend positiv sein. Je nach chemischer Reaktion ist sie im Falle einer Massenzunahme positiv, z. B. bei einer Oxidationsreaktion. Wenn flüchtige Bestandteile aus der Probe austreten oder sich die Probe zersetzt, tritt ein Massenverlust ein.

$$m(T) = m_0 - \Delta m(T) \quad (4-5)$$

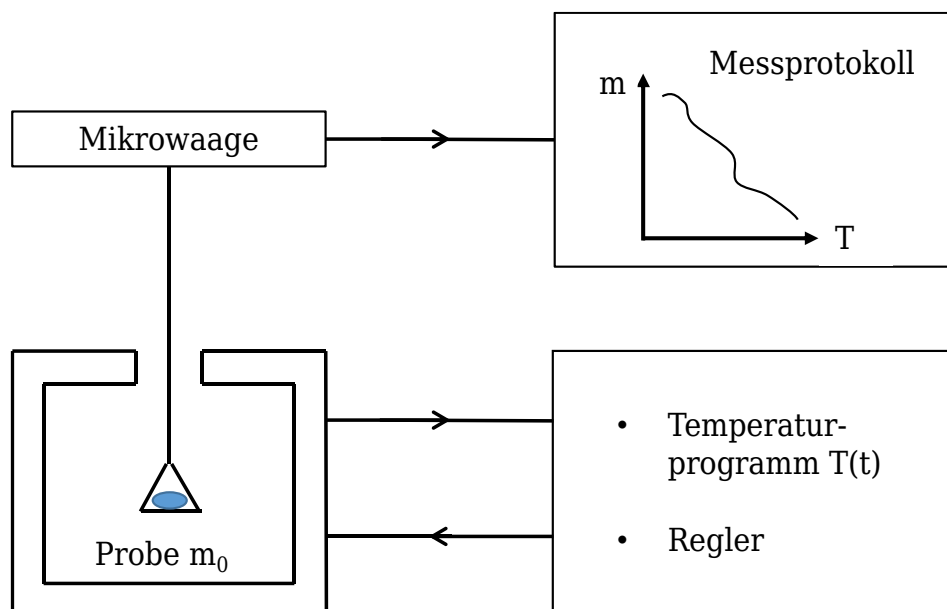


Abbildung 4-17: Systemskizze einer thermogravimetrischen Messung

4.3.2 Differenzkalorimetrie

Messprinzip

Die dynamische Differenzkalorimetrie ist ein effektives Prüfverfahren, da Proben geringer Masse mit beliebiger Geometrie und Größe messbar sind. Das kalorische Verhalten einer Probe wird hierbei im Vergleich zu einer inerten Referenzprobe untersucht und soll eine Aussage über die morphologische Zusammensetzung des untersuchten Materials ermöglichen.²⁹ Kalorimetrie bedeutet die Messung von Wärmemengen und befasst sich mit den Energiebeträgen, die als Wärme Q in einer Probe umgesetzt werden [HÖHNE et al.]. Die zugehörigen Wärmeströme werden als Funktion der Temperatur T oder der Zeit gemessen (siehe Abbildung 4-18). Dafür wird im einfachsten Fall die Temperaturdifferenz ΔT zwischen der Probe

²⁹ DIN 51005

und einer Referenz bestimmt, während beide ein vorgegebenes Temperatur-Zeit-Programm mit konstanter Heizrate durchlaufen [HEMMINGER et al.]

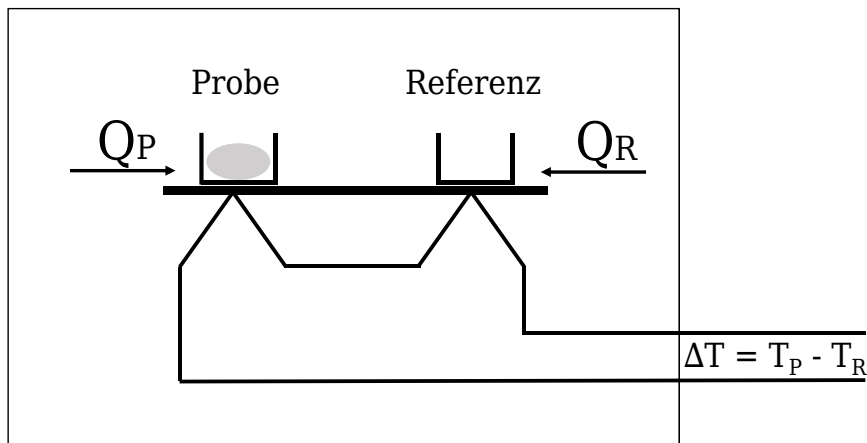


Abbildung 4-18: Prinzip der dynamischen Differenzkalorimetrie nach [FRICK et al.]

Die spezifische Wärmekapazität einer Probe ändert sich beim Erreichen ihrer Glasübergangstemperatur sprunghaft, hervorgerufen durch die eingetretene physikalische Umwandlung. Schmelz- und Verdampfungsvorgänge sind endothermer Natur, eine Probe benötigt zusätzliche Energie, um aufgeschmolzen oder verdampft werden zu können. Dieser Prozess kann bei der Identifikation von Siliziumdioxid in zementgebundenen, Zusatzstoffmodifizierten Systemen hilfreich sein. Die DSC-Untersuchung kann infolge der hier eintretenden Wärmekapazitätsänderung auch mögliche überlagerte Enthalpielaxationen detektieren [HÖHNE et al.].

Es bleibt stets zu berücksichtigen, dass dieses Verfahren lediglich Effekte zu identifizieren erlaubt, welche durch kalorimetrische Messungen bestimmbar sind. Es lassen sich dementsprechend bei einer endothermen Reaktion die aufgenommene oder bei einer exothermen Reaktion die abgegebene Wärmemenge analysieren. Andere Effekte lassen sich mit Hilfe der DSC-Prüfung nicht erkennen. Folglich existieren neben diesem Verfahren eine Vielzahl anderer Untersuchungsmethoden, welche gleichartig spezifisch aussagefähig sind beziehungsweise ergänzende Messergebnisse und Erkenntnisse liefern, die für eine Materialcharakterisierung notwendig sind.

Versuchsgerät und Probekörperdimensionierung

Für die thermogravimetrische Analyse der Proben kam das Gerät „STA 449 F5 Jupiter“ der Firma NETZSCH zum Einsatz (Abbildung 4-19, links). Die Probentiegel sind aus Korund, ein Mineral bestehend aus Aluminiumoxid (Abbildung 4-19 rechts), welches keine Materialunverträglichkeiten oder unerwünschte Sekundärreaktionen mit den untersuchten Materialien erwarten ließ. Als Spül- und Schutzgas wurde das Inertgas Stickstoff verwendet.

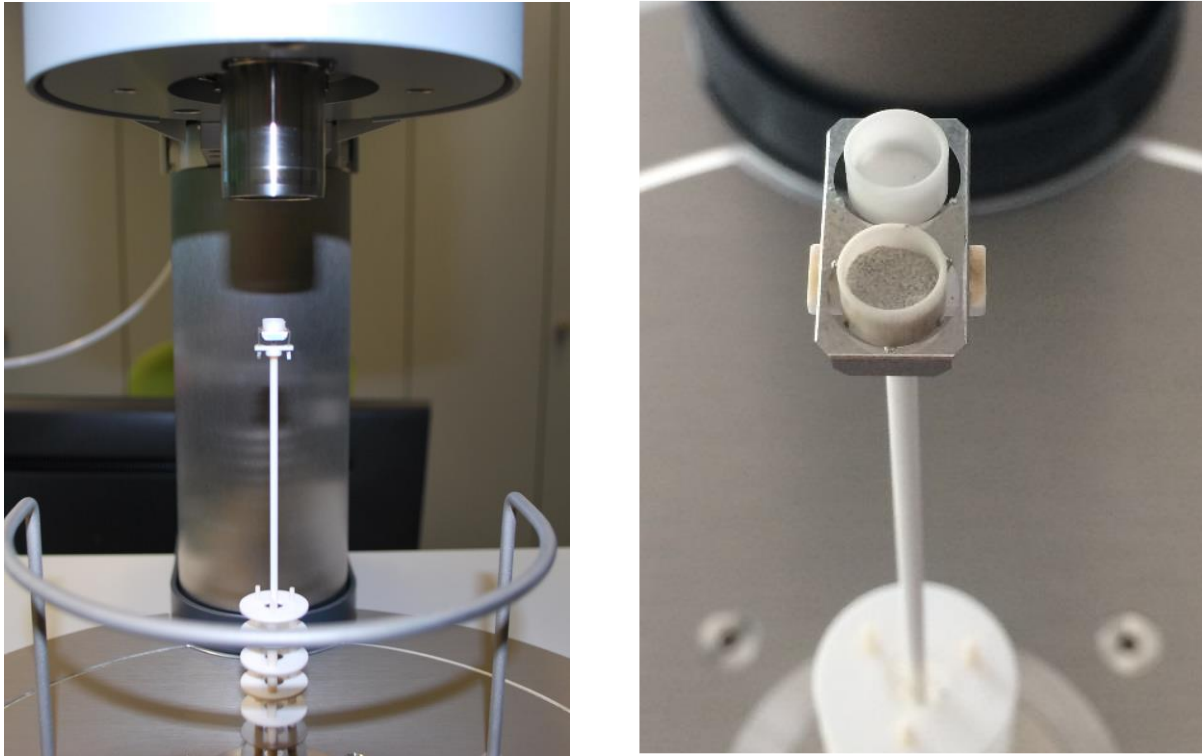


Abbildung 4-19: links: STA 449 F5 Gerät geöffnet; rechts: Tiegel mit Probe und Referenztiegel auf dem Thermoelement³⁰

Für jeden Messvorgang wurden in einem Tiegel zwischen 40 und 50 mg des wie zuvor beschrieben (4.2.4) nachbehandelten und gelagerten (4.2.5) Probenpulvers platziert. Die Probenmenge wurde bewusst an der oberen Grenze der üblicherweise untersuchten Pulvermasse gewählt, um etwaige Heterogenität und die damit verbundenen Messfehler [DESCHNER et al.] möglichst zu minimieren.

Der leere Tiegel fungierte als inerte Referenz und blieb entsprechend konstant ohne Probeninhalt. Somit war eine simultane TG-DTA/DSC Messung mit der Apparatur möglich. Dementsprechend existiert sowohl für die Thermogravimetrie als auch für die Differenzkalorimetrie nur ein Messprogramm mit definierter Temperaturverlaufsvorgabe. Die gewonnenen Daten können direkt mit der Software „NETZSCH-Proteus-61“ aufgezeichnet und anschließend ausgewertet beziehungsweise exportiert werden.

Messprogramm

Während der Probenpräparation für die Versuche konnte ein in der Intensität variierender Acetongeruch wahrgenommen werden. Dies belegt, dass die unter Kapitel 4.2.3 beschriebene optische Beurteilung der Aceton Verflüchtigung unzureichend und durch die subjektive Wahrnehmung des Individuums beeinträchtigt sein kann. Zudem können die Partikelgrößen nach der Handmahlung sowie die Dauer der Acetontrocknung einen Einfluss auf die noch in der Probe befindliche Menge des Lösungsmittels haben. Aus diesem Grund ist das Temperaturprogramm der thermischen Analysen den Untersuchungsrandbedingungen angepasst und entsprechend modifiziert worden.

³⁰ Bilder aus WEISE (2018)

In Vorversuchen prüfte ein teilisothermes Vorlaufprogramm experimentell, ob die gustatorischen Wahrnehmungen wissenschaftlich belegbar sind. Entsprechend wurde die Temperatur nicht direkt dynamisch auf 1000 °C gesteigert, um die Phasenzusammensetzung der Proben evaluieren zu können, sondern es erfolgte eine dynamische Aufheizung von Raumtemperatur bis auf 40 °C. Diese Temperatur wurde über einen Zeitraum von 30 Minuten konstant gehalten.

Abbildung 4-20 bildet das Vorlaufprogramm für eine beispielhaft gewählte Probe ab und zeigt relativ eindeutige Ergebnisse. Auf der linken graphischen Ergebnisauswertung lässt sich erkennen, dass der Massenverlust zunächst stark zunimmt und dann einen asymptotischen Verlauf, was der Massenkonzanz entspricht, einschlägt. Interessant ist, dass das Alter der Probe keinen ersichtlichen Einfluss auf die Höhe des Massenverlusts im Temperaturvorprogramm zu haben scheint. Dies belegt die aufgestellte Hypothese, dass es sich um das verflüchtigende Aceton handeln könnte.

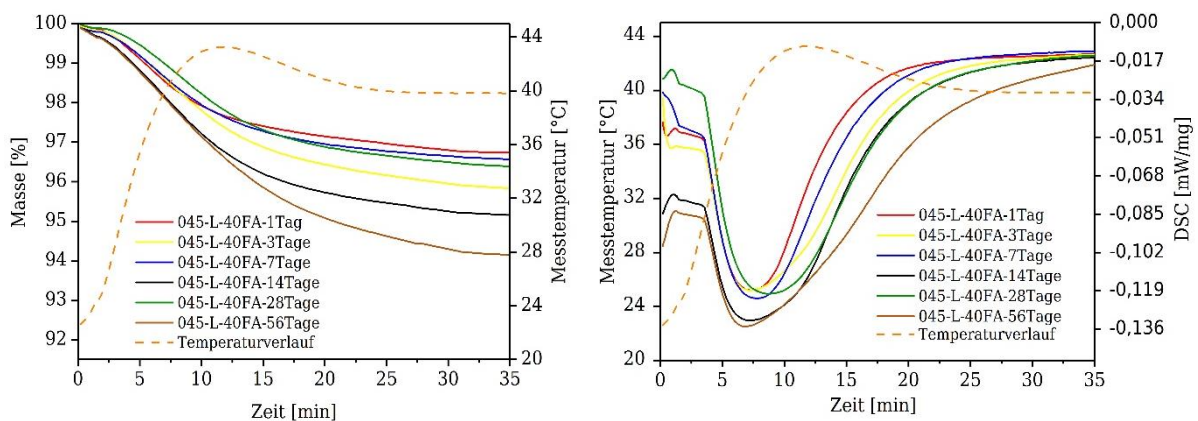


Abbildung 4-20: links: Massenverlust einer Beispielprobe im teilisothermen Temperaturvorlaufprogramm; rechts: kalorisches Verhalten einer Beispielprobe im teilisothermen Temperaturvorlaufprogramm

Bekräftigt wird diese Vermutung durch die Betrachtung der Wärmestromverläufe in der rechten Darstellung. Sämtliche Proben durchlaufen einen endothermen Vorgang und nähern sich anschließend dem Gleichgewichtszustand der Enthalpie, dem Nulldurchgang, an. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass eine Verflüchtigung oder Verdampfung des noch in der Probe befindlichen Acetons während des teilisothermen Temperaturvorlaufprogramms stattfindet. Zudem scheint die Zeitdauer von 30 Minuten ausreichend in ihrer Länge definiert zu sein, um die ungewünschte Beeinflussung der Messergebnisse durch Aceton eliminieren zu können. Eine Verlängerung der Zeitdauer des Vorprogramms verspricht keine weitere Bereinigung der Proben.

Wichtig sind diese Betrachtungen insbesondere im Hinblick auf nachfolgende Ergebnisbewertungen. Bekannt ist, dass im Laufe der Hydratation eine Gewichtsreduktion durch das veränderte molare Gewicht von freiem, gegenüber gebundenem Wasser, stattfindet [TAYLOR]. Somit bedarf es einer Normierung auf das ursprüngliche Ausgangsgewicht der unhydratisierten Komponenten (siehe Kapitel 5), um eine Ergebnistransparenz gewährleisten zu können. Der Anteil von Aceton in den Proben sollte hier entsprechend berücksichtigt werden, da er im

Gesamtergebnisspektrum von drei bis hin zu acht Prozent als signifikant veränderlich einzustufen ist.

Das Temperaturprogramm für die durchgeführten Versuche wurde final folgendermaßen festgelegt: Im teilsisothermen Vorlaufprogramm sind die Proben zunächst auf 40 °C erhitzt und anschließend für 30 Minuten auf dieser Temperatur konstant gehalten worden. Im Anschluss wurden alle Proben mit einer konstanten Heizrate von 20 °C pro Minute auf 1000 °C erhitzt.

Tabelle 4-10: Temperaturprogramm der thermogravimetrischen Untersuchungen

Vorgang	Messmodus	Endtemperatur [°C]	Heizrate [K/min]
► 0	Start	20,0 - 25,0	0,0
1 ↗	Dynamisch	40,0	10,0
2 →	Isotherm	40,0	0,0
3 ↗	Dynamisch	1000,0	20,0
4 ■	Ende	1010,0	0,0

4.4 Kristallstrukturanalysen

Kristallstrukturanalyse ist die Bestimmung des atomaren Aufbaus eines Kristalls durch Beugung geeigneter Strahlung, im Regelfall Röntgenstrahlung, am Kristallgitter. Aus dem Beugungsmuster kann im Anschluss die Kristallstruktur und die Geometrie der Elementarzelle des Kristallgitters berechnet werden. Aus der Stärke der Beugungsmaxima kann mittels verschiedener mathematischer Methoden die Anordnung der Atome innerhalb der Elementarzelle bestimmt werden [MASSA].

4.4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie/XRD

Die Röntgenpulverdiffraktometrie ist eine der am häufigsten eingesetzten Analysetechniken für feinpulvrige Materialien wie Zement. Meist wird sie für die quantitative Phasenidentifikation von zementgebundenen Systemen verwendet. Dabei werden die Begriffe XRD, XRPD oder im deutschsprachigen Raum die Röntgenpulverdiffraktometrie häufig synonym verwendet.

Messprinzip

Röntgenbeugung (oder englisch x-ray diffraction beziehungsweise XRD) kann verwendet werden, um kristalline Phasen in Pulvermaterialien zu analysieren, da der Abstand der Atomebenen in vergleichbaren Abständen zur Röntgenstrahlwellenlänge liegt [ALLMANN]. Bei einer periodischen Anordnung von Atomen im kristallinen Zustand befinden sich die verschiedenen parallelen Ebenen in klar definierten Abständen. Dieser Abstand der Atomgitter (d) ist für Kristalle als charakteristisch anzusehen. Das bedeutet, dass die konstruktive Interferenz der Röntgenstrahlen mit einer Wellenlänge λ einer einfachen Braggschen Gleichung folgt [ALLMANN]:

$$2d \cdot \sin(\theta) = n\lambda \quad (4-6)$$

Wobei n eine ganzzahlige Wiederholung der Wellen ist, welche die Beugungsordnung angibt. In der Röntgendiffraktometrie wird die Bragg-Brentano-Anordnung oder Bragg-Brentano-Geometrie am meisten verwendet, bei welcher die Probe um den Diffraktionswinkel (θ) rotiert, während der Detektor schrittweise um den Winkel (2θ) gedreht wird, um eine stärkere Wellenreflexionsintensität zu generieren. Die so erhaltene XRD-Kurve, genannt Diffraktogramm, wird aus einer Folge von Beugungsspitzen gebildet. Diese Maximalwerte weisen die gebeugte Röntgenintensität auf. Gemessen wird in Auftreten pro Sekunde (counts per second, CPS), was auf der Ordinate aufgetragen wird. Der dabei eingestellte Bragg-Winkel (2θ) ist der Abszisse in Grad zu entnehmen. Jede kristalline Phase hat ihr eigenes Beugungsbild, da dieses von der kristallinen Materialstruktur abhängt.

Versuchsgerät und Probekörperdimensionierung

Sämtliche Proben wurden mit einem Bruker D2 PHASER Röntgen Diffraktometer $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -Strahlung ($\lambda_1 = 0,15406 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 0,15444 \text{ nm}$) und einem linearen LYNXEYE-Detektor mit einer 5° -Öffnung untersucht (Abbildung 4-23 und Abbildung 4-24). Die Analyse erfolgte bei 40 kV und 10 mA, einem Goniometerkreis von 283 mm, mit einem fixen Spalt von 0,4 mm der primären Optik, einer Soller-Blende von $2,5^\circ$ und einem Nickelfilter in der sekundären Optik.

Die Proben wurden auf einem Standard-Probenhalter aus Stahl, mithilfe einer Glasplatte und der Seitenfülltechnik, präpariert. Alle Proben wurden zwischen fünf und 70° Grad gemessen (2θ) und dabei in $0,02^\circ$ -Schritten für jeweils 2 s untersucht. Dabei ergab sich für jede einzelne Probe eine Messzeit von 67 Minuten.

Die qualitative Ergebnisinterpretation erfolgte mit der Software DIFFRAC.SUITE. Die Darstellung der Ergebnisse sowie die quantitative Untersuchung wurden mit DIFFRAC.EVA (Suchen und Finden) sowie mit Hilfe der Datenbank PDF-2 2004 durchgeführt.

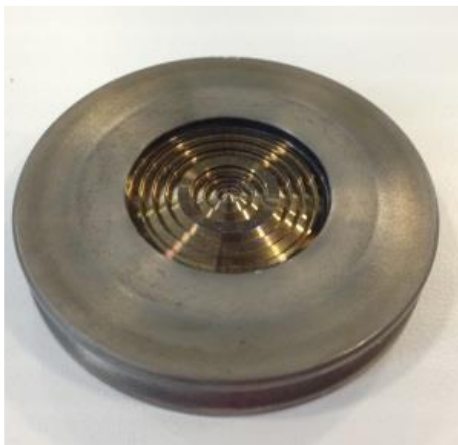


Abbildung 4-21: Leerer Probenträger

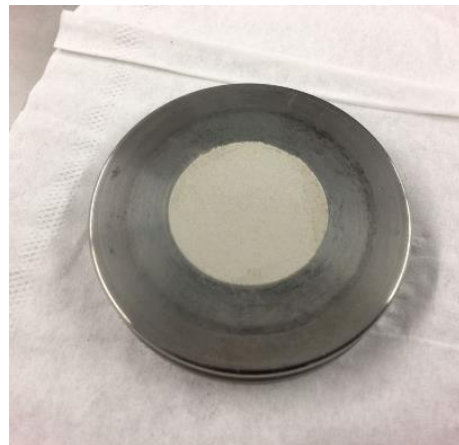


Abbildung 4-22: Befüllter Probenträger

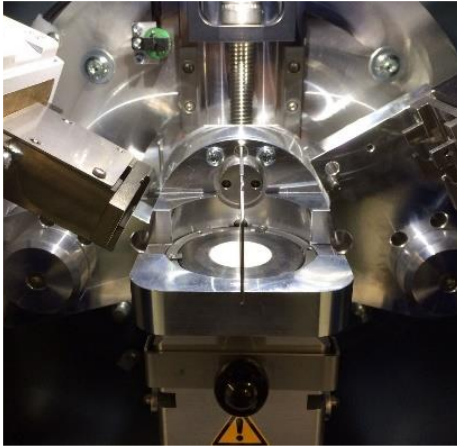


Abbildung 4-23: Eingebauter Probenträger

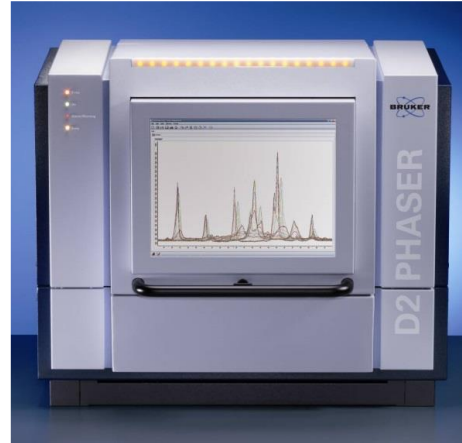


Abbildung 4-24: D2 Phaser

Die untersuchten Proben wurden, wie in 4.2.4 beschrieben, nach 56 Tagen nachbehandelt und im Anschluss direkt auf den metallischen Probenträger (Abbildung 4-21) platziert und gemessen. Die Acetonreste sind bei einer Röntgenstrahluntersuchung als unkritisch anzusehen [SCRIVENER, RAMACHANDRAN, KORPA, BEAUDOIN et al.]. Dabei wurde insbesondere darauf geachtet, bei der schonenden Handmahlung ein Zermahlen der einzelnen Bestandteile zu verhindern.

4.5 Weitere materialcharakteristische Analysen

Die der Wissenschaft zur Verfügung stehenden Methoden zur Materialcharakterisierung sind zahlreich. Chemische Zusammensetzung, Mikro- und Nanostruktur, Morphologie, Phasenidentität, Kristallsystem und Oberflächenladung sind nur Beispiele, welche mit verschiedenen Untersuchungsmethoden im Detail beschrieben werden können. Für die zielorientierte Zusammenführung und Schematisierung aller bisher erläuterten Analysen der Mikrostruktur waren ergänzende Informationen über die Dichte und die Korngrößenverteilung der Partikel notwendig.

4.5.1 Gaspyknometrie

Dieses Verfahren zur Bestimmung der Feststoffdichte beruht darauf, dass nur das Feststoffvolumen einer Feststoffprobe für ein geeignet zu wählendes Messgas gasverdrängend ist, während die eventuell zusätzlich vorhandenen Volumenanteile (Porenvolumen und Zwischenkorn-Hohlraumvolumen) ungehindert gefüllt werden.³¹ Es dient der Bestimmung der mittleren Feststoffdichte für inhomogene Materialien, welche als Quotient der Feststoffmasse und des Feststoffvolumens bestimmt ist.

Messprinzip

Mit Hilfe eines Pyknometers, was im Prinzip einem Gefäß mit geeichtem Inhalt entspricht, kann die Menge des Mediums bestimmt werden, die von einem Feststoff verdrängt wird. In dieser Versuchsreihe wurde Helium als Messgas eingesetzt, um

³¹ DIN 66137-2

die Dichtebestimmungen von den feinteiligen Ausgangsstoffen beziehungsweise den stückigen Leimproben durchzuführen.

Durch eine isotherme Gasexpansion mit einer konstanten Messgasmenge wird in einem Gaspyknometer mit Hilfe von mehreren kalibrierten Teilvolumina, welche über Absperrventile V miteinander verbunden sind, das Feststoffvolumen bestimmt (siehe Abbildung 4-25). Eine zusätzliche geräteexterne Massenbestimmung ist notwendig, um diese im Anschluss mit dem ermittelten Volumen in Verhältnis zu setzen.

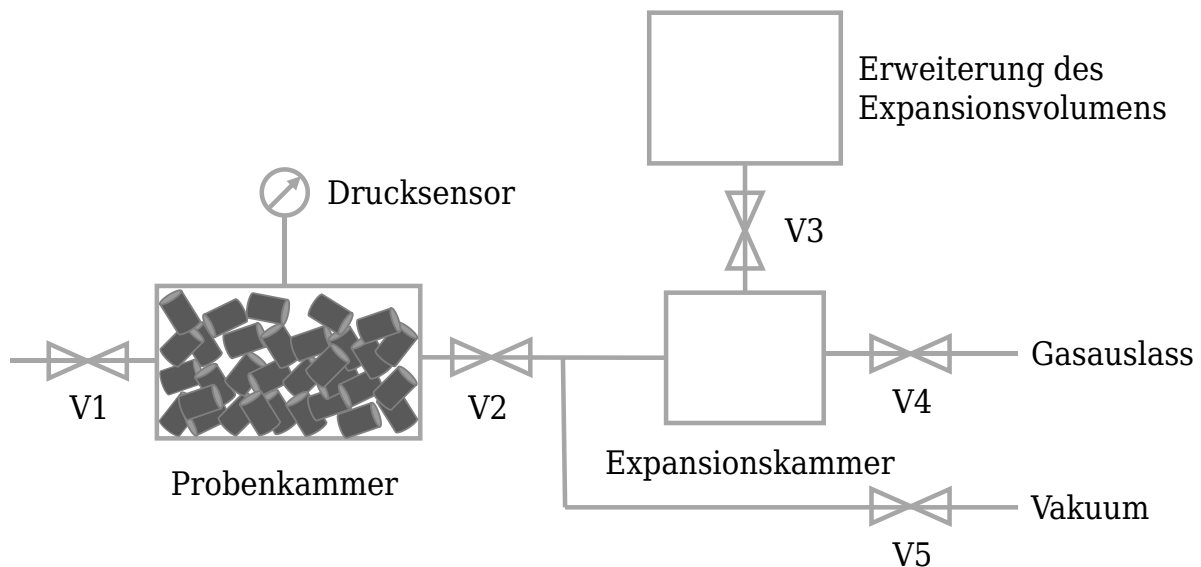


Abbildung 4-25: Experimenteller Aufbau gaspyknometrischer Messungen³²

Die Leimstückchen befinden sich in einer Probenkammer bekannten Volumens. Nach Öffnung von Ventil V1 wird die Probenkammer bis zu einem geringen Überdruck gegenüber der Umgebung mit Helium beaufschlagt. Anschließend wird V1 wieder geschlossen. Nach Öffnung von Ventil V2 kann sich das Gas durch Ausbreitung in die Expansionskammer entspannen. Da auch das Volumen der Expansionskammer bekannt ist, kann das Feststoffvolumen aus der Druckdifferenz vor und nach dem Öffnen von V2 nach der Zustandsgleichung idealer Gase berechnet werden.³³ V3 wird nach Bedarf geöffnet und sorgt für eine Erweiterung des Expansionsvolumens. Die beiden anderen Ventile dienen dem Abfluss des Gases nach Fertigstellung der Messung.

Versuchsgerät und Probekörperdimensionierung

Besonders vorteilhaft sind automatische Gaspyknometer, bei denen die Messzyklen so lange abgearbeitet werden, bis die Messwerte konstant sind. Die erreichte Konstanz der Messwerte weist auf korrekte Probenpräparation hin. Entsprechend Abbildung 4-15 sind die untersuchten Stückchen zunächst zwei Wochen in Aceton gelagert worden, um im Anschluss in einem Exsikkator bis zur Massenkonstanz zu verbleiben.

³² Eigene Darstellung in Anlehnung an DIN 66137-2

³³ QUANTACHROME PARTIKELWELT • Ausgabe 16 • März 2015

Gerade bei porösen Feststoffen, wie den zusatzstoffmodifizierten Zementleimproben, ist dieses Vorgehen von immenser Bedeutung. An der Festkörperoberfläche können dort befindliche Rückstände des Acetons mitgewogen werden und die Massenwerte verfälschen. Zudem führen leichtflüchtige Substanzen wie das eingesetzte Lösungsmittel, aufgrund ihres hohen Dampfdruckes, zu einer inkorrekten Volumenbestimmung der Probe.³⁴



Abbildung 4-26: links: Heliumpyknometer der Firma Porotec geschlossen; rechts: Zylinder mit Probestücken befüllt beim Einlassen in die Probenkammer

Um statistische Kennwerte wie die Standardabweichung oder Varianz bei den pyknometrischen Analysen möglichst gering zu halten, wurde die Probenkammer der Messeinrichtung bis zum Rand mit Stückchen befüllt. Dies entsprach einer Probenmasse, welche sich je nach Zusatzstoffdichte und dessen Gehalt zwischen 18 und 22 Gramm bewegte. Eine hinreichend vorbehandelte Probe zeichnet sich in Mehrfachbestimmungen der Dichte durch konstante Werte aus. Auf diese Weise ist das Probenvorbehandlungsschemata in Vorversuchen auf seine Tauglichkeit hin untersucht und für geeignet befunden worden.

4.5.2 Der Wasseranspruch nach Puntke

Der Puntke-Versuch ist ein Prüf- und Auswertungsverfahren des Wasseranspruchs von feinen Kornhaufwerken. Ursprünglich wurde es als Schnellprüfverfahren für Flugaschen in den 60er Jahren entwickelt [PUNTKE]. In einer weiterentwickelten Form kann er zum Werkzeug zur Beurteilung feinkörniger Stoffe oder Stoffgemische für eine optimierte Zusammensetzung von Bindemitteln, Mörteln und Betonen werden.

Der Wasseranspruch eines Kornhaufwerks bestimmt sich naturgemäß in Abhängigkeit seiner Packungsdichte. Bei gegebener Korngrößenverteilung kann eine ungünstige Kornform dennoch zu einem Maximum an Haufwerksporen führen

³⁴ Handbuch des Heliumpyknometers der Firma Porotec

[TEICHMANN]. Eine aussagekräftige Methodik zur Beurteilung feiner Kornhaufwerke ist die Bestimmung der dichtesten Lagerung durch den Mindestwasserbedarf für die Sättigung eines Haufwerks [RESCHKE]. Der so experimentell ermittelte Hohlraumgehalt einer Zement-Zusatzstoff-Mischung ergibt sich durch den Wasseranspruch der Mischung, welcher exakt diejenige Wassermenge angibt, die notwendig ist, um diese Hohlräume zu füllen [GEISENHANSLÜKE].

Die hier beschriebene Versuchsdurchführung entspricht den Empfehlungen von PUNTKE. Für die Untersuchungen wurden der Zement (Kapitel 4.1.1) und die Zusatzstoffe (Kapitel 4.1.3) bis zur Massenkonstanz bei 105 °C getrocknet und im Anschluss bei Raumtemperatur abgekühlt.



Abbildung 4-27: links: Gefäß zur Durchführung des Puntke-Versuchs am Beispiel von Kalksteinmehl mit gesättigtem Wasseranspruch; rechts: Kalksteinmehl-„Kuchen“ mit gesättigten Hohlräumen

Zur Versuchsdurchführung wurde eine bestimmte Menge der Probe in ein Behältnis mit ebenem Boden gegeben. Für pulverförmige Feststoffe veranschlagt PUNTKE dafür 50 Gramm. Anschließend wird gerade so viel Wasser mittels einer Pipette hinzugefügt, dass die Probe nach händischem Vermischen mit einem Spatel und Stampfen sowie einem regelmäßigen darauf folgenden Fallenlassen des Prüfkörpers aus circa 5 cm an ihrer Oberfläche mattfeucht glänzt. Allerdings darf kein Flüssigkeitsfilm entstehen, da in diesem Fall ein Wasserüberschuss die Ergebnisse verfälschen würde.

Anschließend wurde die zugegebene Menge an Wasser, respektive der gefüllte Hohlraum, durch Rückwägung mit einer Genauigkeit von 0,01 g bestimmt. Der wassergefüllte Porenanteil des luftfreien Gemischs, ausgedrückt als Wasseranspruch n_W , kann aus der Gleichung nach PUNTKE berechnet werden.

$$n_W = \frac{m_W}{\frac{m_K}{\rho_K} + m_W} \quad (4-7)$$

- n_W : wassergefüllter Porenanteil [in Prozent von 0 bis 1]
- m_W : Masse des Wasserbedarfs [g]
- m_K : Masse des eingewogenen Feststoff [g]
- ρ_K : Kornrohichte [g/cm³]

Zur weiteren Verwendung (siehe Kapitel 5.6) ist die Veränderung des Wasseranspruchs durch den Ersatz von Zement durch einen Zusatzstoff von Bedeutung. Entsprechend wurden die untersuchten Austauschraten des Versuchsprogramms (Tabelle 4-2) auf deren Veränderung des Wasseranspruchs hin untersucht. Das Ergebnis bildet eine Funktion, welche hilft das im Leimsystem befindliche Wasser den Reaktionspartnern zuzuordnen (siehe Ergebnisse in Kapitel 5.6).

5 Versuchsergebnisse

Ziel des experimentellen Teils dieser Ausarbeitung war die Generierung einer Datengrundlage zur Modellierung des Hydratationsverhaltens von zusatzstoff-modifizierten Zementleimen. Die Versuchsreihe basiert auf Untersuchungen der Mikrostruktur des erhärteten Zementsteins. Das Betrachtungsspektrum der analysierten Zusatzstoffe umfasste alle gängigen Reaktionsverhalten mit variierenden Gehalten in einem zementösen System (siehe Tabelle 4-2). Zudem wurden, wie unter Tabelle 4-9 aufgeführt, zweierlei w/b-Werte in unterschiedlichen Hydrationsstadien untersucht.

Die entstandenen Datenmengen der durchgeführten Versuchsreihe und deren Auswertung sind in dieser Ausarbeitung in komprimierter Form und zielorientiert dargestellt. Dafür werden die notwendigen Teilschritte auf dem Weg zur Validierung der aufgestellten Forschungshypothese eines versuchsbasierten Hydrationsmodells nur mit ausgewählten SCMs abgebildet. Diese Vorgehensweise lässt sich dadurch wohlbegründen, da es sich lediglich um Zwischenergebnisse handelt, welche dem Verständnis dienen und in dem entwickelten Hydrationsmodell schlussendlich enthalten sind. Somit erfolgt die Darstellung der finalen und schematisierten Ergebnisse für sämtliche Zusatzstoffe des Versuchsprogramms in Kapitel 6. Die Zwischenergebnisse beschreiben den gegangenen Weg und beinhalten Schlussfolgerungen, welche zur Modellbildung genutzt wurden. Für das Leserverständnis ist aus Autorensicht die musterhafte Darstellung ausreichend.

In diesem Kapitel werden demzufolge zunächst die Möglichkeiten zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung einer zementgebundenen Probe eruiert, welche die Auswertung einer thermogravimetrischen Analyse eröffnen. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander, wurde eine Normierung auf das im System enthaltende Bindemittel durchgeführt, deren Details Kapitel 5.2 zu entnehmen sind.

In den darauffolgenden Kapiteln 5.3 bis 5.5 werden die Ergebnisse einer Quantifizierung von Portlandit und festigkeitsbildenden Phasen des Zementsteins visualisiert und in ein Modell zur Bestimmung des Porenvolumens integriert. Abschließende Versuchsergebnisse in Kapitel 5.6 und 5.7 fassen die Erkenntnisse aus den XRD-Untersuchungen sowie die durchgeführten Analysen zum Wasseranspruch beziehungsweise der spezifischen Oberfläche der Feinpulver zusammen. Die generierten Informationen dienen zur Evaluierung der damit verbundenen Hydrationskinetik.

5.1 Thermogravimetrische Versuchsauswertung

5.1.1 Gängige Bereichsaufteilung einer thermischen Messkurve

Um durch thermogravimetrische Untersuchungen verschiedene Phasen der Zementhydratation identifizieren und quantifizieren zu können, ist eine fachkundige Datenauswertung notwendig. In Abbildung 5-1 ist ein typischer Messkurvenverlauf anhand einer 56 Tage alten und mit Flugasche modifizierten Probe dargestellt. Dieser dient der Abgrenzung der eigenen, in Teilaspekten simplifizierten, Auswertungsmethodik zu der in der Zementwissenschaft Gebräuchlichen [DURDZIŃSKI, HAINES, FRICK, ALARCON-RUIZ et al.].

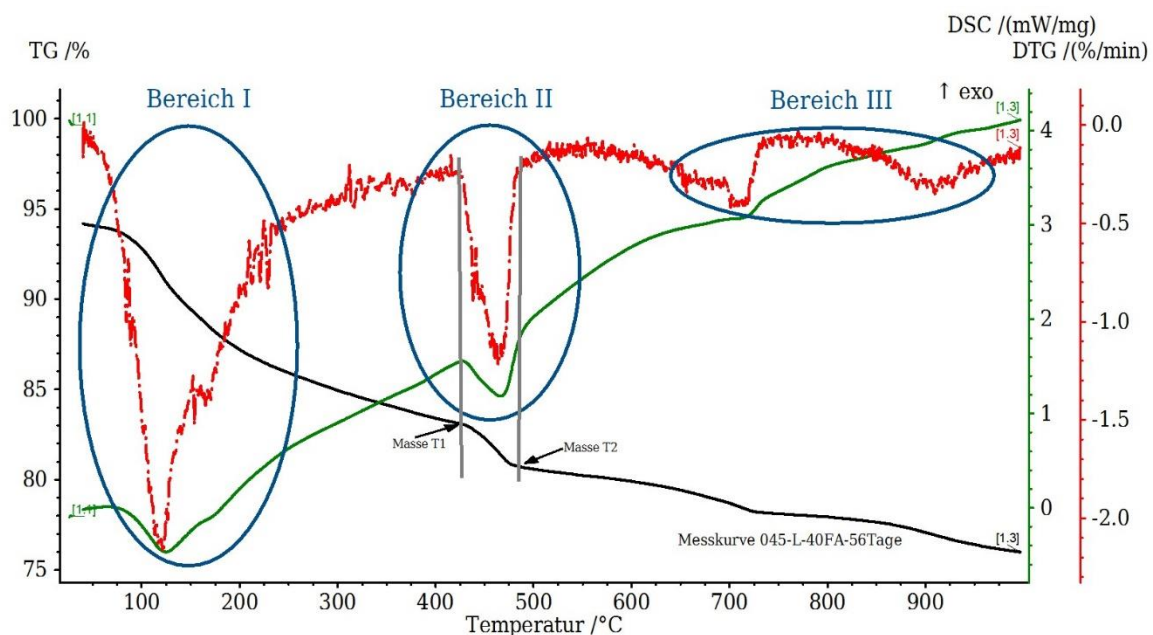


Abbildung 5-1: Erläuterungsbeispiel einer thermogravimetrischen Analysekurve³⁵

Entsprechend des Temperaturprogramms aus Tabelle 4-10 wird der Massenverlust einer fein aufgemahlene Probe ermittelt, während diese mit einer Heizrate von 20 K/min auf 1000 °C erhitzt wird. Der isotherme Teil des Temperaturprogramms wird als Vorbehandlung der Probe ausgelegt (siehe 4.3.1) und ist dementsprechend nicht in der Analysekurve enthalten. Die TG-Kurve ist in schwarzer Farbe dargestellt und gibt den Massenverlust der Probe über die Temperatur wieder. Die Ableitungsfunktion der thermogravimetrischen Messdaten, DTG (rot), hilft bei der Identifikation von Wendepunkten und dient einer besseren Auseinanderhaltung überlappender Massenverluste. Die Differenz der Wärmeströme vom Ofen zur Probe und vom Ofen zur Vergleichsprobe des leeren Tiegels wird als grüne DSC-Funktion über die Temperatur mit exothermem Ausschlag nach oben dargestellt.

In der Regel lassen sich die thermischen Effekte eines Thermogravimetrie Diagramms in drei Bereiche unterteilen. Zur stöchiometrischen Auswertung in zementösen Systemen bildet nachfolgende Tabelle eine Übersicht über die benötigten Molmassen:

³⁵ Erzeugt mit der NETZSCH Proteus Software

Tabelle 5-1: Übersicht der molaren Massen für die stöchiometrischen Berechnungen

Chemische Verbindung	Molare Masse m_{mol}
H ₂ O	18,0153 g/mol
CaO	56,0774 g/mol
Ca(OH) ₂	74,0927 g/mol
CO ₂	44,0095 g/mol
SiO ₂	60,0843 g/mol
CaCO ₃	100,0869 g/mol

Bereich I:

In dem Temperaturbereich bis etwa 200 °C ist der Massenverlust auf das anhaftende oder gebundene Wasser in einer Vielzahl von Phasen, Mineralen und Hydraten zurückzuführen. Nach derzeitigem Stand des Wissens gehören hierzu die Ettringitphasen Aft beziehungsweise AFm, Calciumaluminathydrate, Thausamit, Gips, Strätlingit, Friedelsches Salz und Monocarbonat [RAMACHANDRAN, BERNAL et al.]. Eine exakte Zuordnung einzelner Gewichtsverluste und die daraus folgenden stöchiometrischen Rückschlüsse über deren Gehalte sind nach LOTHENBACH et al., aufgrund zahlreicher Prozessüberlagerungen, nach derzeitigem Kenntnisstand nicht möglich. Für diese Ausarbeitung wird bewusst auf eine separierte Quantifizierung einzelner thermischer Effekte in Bereich I verzichtet.

Bereich II:

Die thermischen Reaktionen des Bereichs II werden regelmäßig dem endothermen Effekt der Zersetzung von Ca(OH)₂ zu CaO und H₂O (Gleichung (4-4)) zugeordnet (siehe in Kapitel 4.3.1.). Aus den jeweiligen Massenverlusten der Proben in diesem Temperaturbereich lässt sich der Gehalt an Calciumhydroxid nach folgender Gleichung (5-1) berechnen.

$$\text{Ca(OH)}_2(\text{Gehalt}) = (\text{Masse}_{T1} - \text{Masse}_{T2}) \cdot \frac{m_{\text{mol}} \text{Ca(OH)}_2}{m_{\text{mol}} \text{H}_2\text{O}} \cdot 100 \% \quad (5-1)$$

Die Verlustmasse (VM) von Calciumhydroxid wird während der thermischen Analyse gemessen. Der Temperaturbereich, welcher für die Tangentialmethode [ZHANG, Q.] zur Bestimmung des Massenverlusts erforderlich ist, variiert jedoch bei jeder einzelnen Probe minimal. Eine Zuordnung der betreffenden Temperaturspannweite zu Calciumhydroxid wird durch die Massendifferenz zwischen den Temperaturzeitpunkten T1 und T2 bestimmt. Um diese Grenztemperaturen für den Bereich von Calciumhydroxid festzulegen, wurde die DTG Kurve zur Hilfe genommen (siehe Abbildung 5-1) und auf die Messkurve projiziert.

Die molaren Massen m_{mol} der chemischen Verbindungen sind Materialkenngrößen und bereits dargestellt. Somit lässt sich der theoretische prozentuale Gehalt an Portlandit in einem zementgebundenen System bestimmen. Eine Veränderung mit

dem Zusatzstoffgehalt sowie über die Hydratationsdauer konnte im Versuchsprogramm ermittelt werden. Die Ergebnisse können in Kapitel 5.3 nachgelesen werden.

Bereich III:

Für die Analyse der TG-Kurvenverläufe über 600 °C spielt in zementgebundenen Systemen insbesondere die endotherme Reaktion von Calciumcarbonat eine bedeutende Rolle. Dieses kann sich entweder durch eine fortschreitende Karbonatisierung aus Calciumhydroxid, Wasser und CO₂ aus der Umgebungsluft bilden oder durch Kalksteinmehl als Zusatzstoff in das System eingetragen werden. Der Zerfall von Calciumcarbonat wird mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben:



Die Molmassen der Komponenten dieser Reaktionsgleichung machen deutlich, dass sich bei Kohlenstoffdioxid als flüchtige Komponente dieser Reaktion ein theoretischer Massenverlust von etwa 44 M.-% ergibt. In der Fachliteratur werden für diese Reaktion Temperaturbereiche zwischen 600 und 900 °C angegeben. GRUYAERT et al. nennen einen Wert von 650 °C, ALARCON-RUIZ et al. geben 700 bis 900 °C an, BELIE et al. 670 bis 700 °C, PANE und HANSEN 600 bis 780 °C und SCRIVENER et al. nennen einen Bereich von 600 bis 800 °C.

Bei einer eigens durchgeführten Messung von einem 99 %-igen Calciumcarbonat (Zusatzstoff SH) konnte ein Massenverlust in dem Temperaturbereich von 600 bis 900 °C nachgewiesen werden (vergleiche thermische Analysekurve im Anhang A). Somit ergibt sich für die Berechnung des CaCO₃ Gehalts der Probe folgende Formel:

$$\text{CaCO}_3(\text{Gehalt}) = (\text{VM}_{600-900^\circ\text{C}}) \cdot \frac{m_{\text{mol CaCO}_3}}{m_{\text{mol CO}_2}} \cdot 100 \% \quad (5-3)$$

In dem Temperaturbereich von 700 °C bis 1000 °C konnten bei hohen Austauschraten von Zement und entsprechend des SiO₂ Gehalts und der Reaktivität eines Zusatzstoffes zusätzlich exotherme Vorgänge beobachtet werden. Diese sind auf Kristallisationsvorgänge von Siliziumdioxid in den Calciumsilicathydratphasen zurückzuführen [KAHLER] und sind bei Silikastauben deutlich erkennbar. Die Messergebnisse aus Bereich III dienen in dieser Ausarbeitung einer Bekräftigung der eigenen Vorgehensweise (siehe Kapitel 5.2.2). Für das versuchsbasierte Hydratationsmodell werden Analysen der Messkurven aus diesem Bereich berücksichtigt und für die Validierung des Modells verwendet (Kapitel 7).

5.1.2 Vereinfachte Analysemethodik einer thermischen Messkurve

Das vereinfachte Betrachtungsspektrum der vorliegenden Dissertationsschrift ist in nachfolgender Abbildung 5-2 dargestellt. Es wird lediglich die Verlustmasse in dem Temperaturbereich IV von 40 °C bis 600 °C betrachtet. Diese wird nach Definition I dieser Ausarbeitung den festigkeitsbildenden CSH* Phasen zugeordnet, sobald eine Bereinigung um die dem Bereich II zuzuordnenden Ca(OH)₂-

Phasen erfolgt ist. Die Unterscheidung lässt sich dadurch begründen, dass Portlandit den pH-Wert und nicht die Festigkeit des Werkstoffs beeinflusst [MEHTA & MONTEIRO].

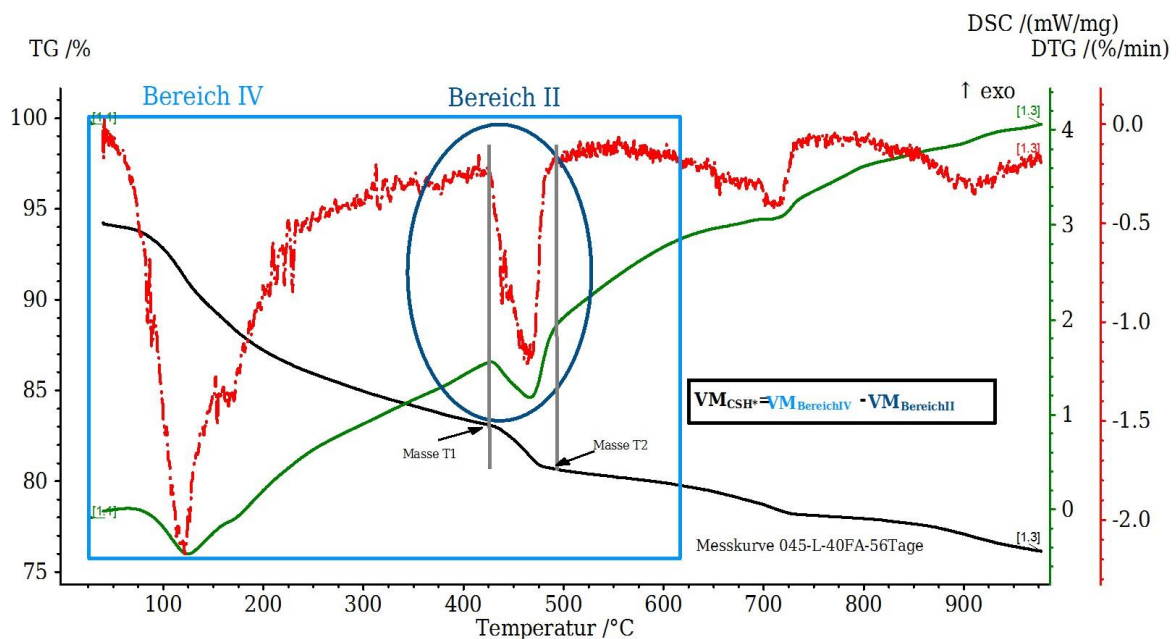


Abbildung 5-2: Schemata zur thermogravimetrischen Auswertung

Somit ergibt sich folgende mathematische Darstellung zur Bestimmung der CSH* Phasen:

$$\text{CSH}^*(\text{Gehalt}) = \left[\text{VM}_{40-600^\circ} \cdot \frac{m_{\text{mol}}\text{C}_{1,5}\text{SH}_2}{2 \cdot m_{\text{mol}}\text{H}_2\text{O}} - (\text{Masse}_{\text{T1}} - \text{Masse}_{\text{T2}}) \cdot \frac{m_{\text{mol}}\text{Ca}(\text{OH})_2}{m_{\text{mol}}\text{H}_2\text{O}} \right] \cdot 100 \% \quad (5-4)$$

Wie bereits in Kapitel 2.1 erklärt, gibt es je nach den Verhältnissen von CaO, SiO₂ und H₂O zueinander viele verschiedenartige CSH-Phasen. Nach HEWLETT sind jedoch C₃S₂H₄ beziehungsweise C_{1,5}SH₂ als durchschnittliche Zusammensetzung von CSH-Phasen identifiziert worden. Für die Bestimmung der festigkeitsbildenden CSH* Phasen bot sich eine solche Durchschnittsbetrachtung an, da diese ebenfalls verschiedenartige Phasen bündeln³⁶ und zusammenfassen.

Nachfolgend wird zunächst der Fokus auf die Differenzierung zwischen der Zementhydratation und der puzzolanischen Reaktion vernachlässigt. Obwohl diese Unterscheidung für die Beurteilung der Reaktivität eines Zusatzstoffes eine immense Bedeutung hat, war die gebündelte Betrachtung für die Entwicklung des nachfolgend dargestellten Porenmodells notwendig. Das im Anschluss aus dem Porenmodell generierte, versuchsbasierte Hydratationsmodell (Kapitel 6) wird diese zunächst getroffene Vereinfachung jedoch aufgreifen und entsprechend eine differenzierte Betrachtung der Reaktionsmechanismen berücksichtigen.

Zudem zeigt eine stöchiometrische Betrachtung der unterschiedlichen existierenden CSH-Phasen einen kaum zu unterscheidenden Gewichtsanteil von Wasser in

³⁶ Sämtliche Phasen, welche sich aus CaO oder Ca(OH)₂ in Verbindung mit Al₂O₃, F₂O₃, H₂O, SiO₂ oder MgO während der Hydratation bilden, sind CSH* Phasen

den Phasen. Oftmals wird in der Fachliteratur differenziert zwischen calciumreichen und calciumarmen CSH-Phasen. Hierbei werden die Calciumarmen oftmals der puzzolanischen Reaktion zugeordnet [DURDZIŃSKI et al.]. Vergleicht man die Formeln $C_{1,5}SH_2$ (calciumreich) und $CSH_{1,5}$ (calciumarm) miteinander, dann wird deutlich, dass die molaren Gewichtsanteile mit 20 Prozent zu 19,3 Prozent vernachlässigbar klein sind. Diese Tatsache bestätigt die durchgeführte vereinfachte Vorgehensweise bei der TGA-Kurvenauswertung zur Bestimmung der quantitativen Menge an CSH* Phasen.

5.2 Normierung der thermogravimetrischen Versuche

Die Prozesse während der Zementhydratation sind vielfältig und komplex. Die Gesamtmasse an Feststoffen im zementgebundenen System bleibt bei fortschreitender Hydrationsdauer nicht konstant [STARK et al.]. Freies Wasser wird in Hydrationsprodukten gebunden und verändert dadurch seine molare Masse. Zusätzlich bildet sich eine Porosität aus. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen beziehen sich stets in ihrem Verhältnis zu dem Gewicht der Ausgangsprobe. Diese hat sich jedoch für jeden Betrachtungszeitpunkt mit fortschreitender Hydratation wie obig beschrieben verändert. Aus diesem Grund ist eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander im eigentlichen Sinne nicht gegeben.

Nach der Rietveld Analyse-Methode [FULTZ & HOWE, WESTPHAL] ist eine Normalisierung von pulvrigen, getrockneten Proben auf eine ursprüngliche Basis, wie beispielsweise die Feststoffmasse, möglich und für die gegenüberstellende Evaluierung notwendig. Hierbei ist der finale Schritt bei der Datenauswertung eine Rückrechnung auf die gewählte Basisgröße. Bei zementgebundenen Systemen spielt hierbei eine entscheidende Rolle, ob und auf welche Weise ein Stoppen der Hydratation stattgefunden hat (siehe Kapitel 4.2.3).

Das Prinzip der Rückrechnung auf eine selbst bestimmte Basisgröße und die nicht unerhebliche Einflussnahme der Stoppmethodik werden im Anschluss erläutert. Um die in Teilbereichen auf die Versuchsreihe angepasste Vorgehensweise der Normierung zu bekräftigen, wurde in Kapitel 5.2.2 eine kalksteinmodifizierte Probe auf deren Gehalt an Kalksteinmehl untersucht.

5.2.1 Prinzip

Um die abgelaufenen Normierungsschritte nachvollziehen zu können, ist es notwendig, sich den Hydrationsfortschritt sowie die durchgeführte Stoppmethodik erneut vor Augen zu führen (Abbildung 5-3). Zu Beginn der Hydratation ($\alpha_t=0$) liegt ein Gemisch aus Wasser, Zement (CEM) und eventuell einem Zusatzstoff (SCM) vor. Mit fortschreitender Hydrationsdauer ($\alpha_t=x$) bilden sich Hydrationsprodukte (HP) aus. Diese beinhalten in ihren Hydratphasen das chemisch gebundene Wasser (CGW). Letztlich besteht der Zementstein lediglich aus den Komponenten Poren (V_P) und Feststoff (V_{FS}).

Zielsetzung eines effektiven Abbruchs der Hydrationsprozesse ist es, das freie Wasser aus dem System zu entfernen, ohne dabei Phasen zu zerstören oder gebundenes Wasser aus den Hydrationsprodukten zu lösen. Anschließend kann das chemisch gebundene Wasser durch eine thermogravimetrische Messung

quantifiziert und zugeordnet werden, damit ein stöchiometrischer Rückschluss auf die Phasenzusammensetzung erfolgen kann.

Da Aceton eine im Vergleich zu Wasser geringe Verdunstungszahl besitzt [BROCK et al.], erfolgt eine sehr schnelle Verflüchtigung des Lösungsmittels nach dessen Anwendung. Die durchgeführte Untersuchungsmethode entscheidet darüber, ob eine pulverförmige Probe oder Zementsteinstückchen benötigt werden (siehe Kapitel 4). Die zu untersuchenden Stückchen wurden nach zweiwöchiger Lagerung in Aceton bis zur Massenkonstanz³⁷ in einem Exsikkator aufbewahrt und anschließend geprüft. Pulverproben wurden entsprechend der Ausführungen in Kapitel 4.2.4 mit Aceton nachbehandelt und bis zur Prüfungsdurchführung entsprechend Abbildung 4-15 gelagert.

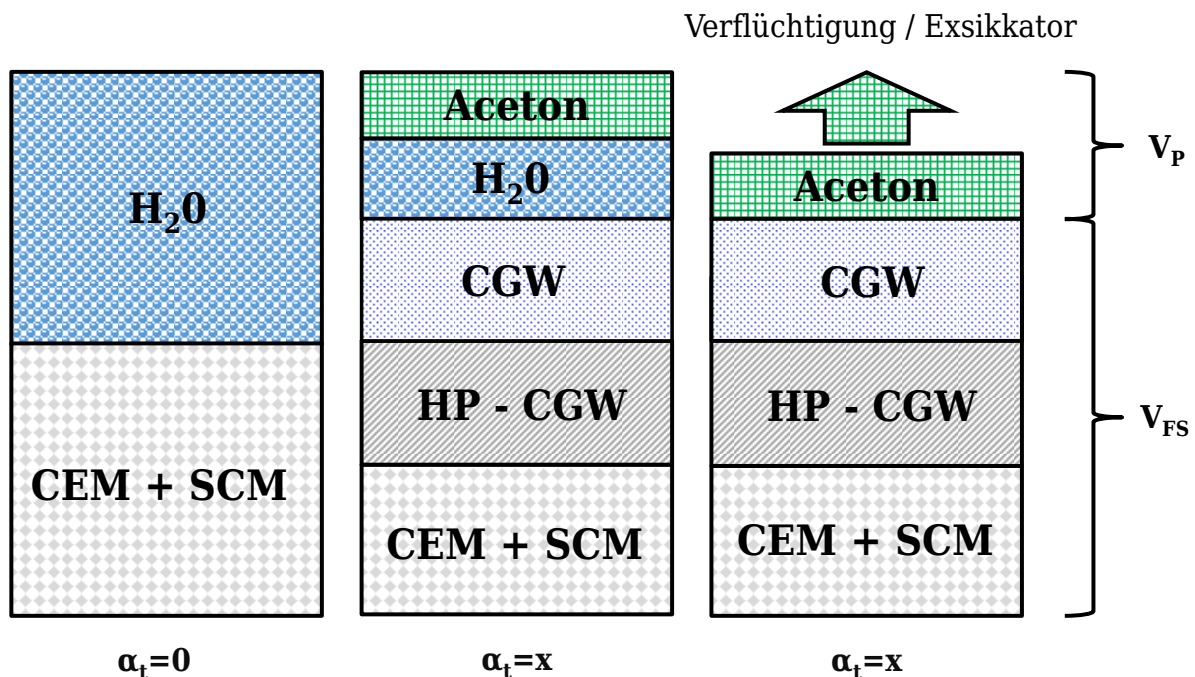


Abbildung 5-3: Schematische Darstellung des Stoppvorgangs der Hydratation mit dem gewählten Lösungsmittel Aceton

Aufgrund der aufgeführten leicht verdunstenden Eigenschaften des Lösungsmittels, war dessen Verflüchtigung vor der anschließend durchgeführten Pulverlagerung in einem Probengefäß zu erwarten. Vor Durchführung der thermogravimetrischen Analysen war jedoch ein in seiner Intensität variierender Acetongeruch wahrnehmbar und das Messprogramm wurde entsprechend modifiziert (siehe Kapitel 4.3.2.).

Bei der Versuchsergebnisanalyse stellte sich heraus, dass die Massenverluste im teils isothermen Bereich des Messprogramms bis 40 °C starken Schwankungen ausgesetzt waren. Nach eigener Theorie, welche experimentell, wie bereits aufgeführt, unterstützt werden konnte (Abbildung 4-20), handelt es sich um noch in der Probe befindliches Aceton, was keinen Bestandteil der eigentlich zu untersuchenden Messgröße darstellt.

³⁷ Nach DIN EN 13183-1 gilt: Der Prüfkörper hat Massenkonstanz erreicht, wenn der Masseunterschied zwischen zwei Wägevorgängen im Abstand von 2 h geringer als 0,1 % ist.

Um eine Normierung auf die ursprüngliche Basis durchführen zu können, musste die Messkurve um den Temperaturbereich von 0 bis 40 °C bereinigt werden. Abbildung 5-4 verdeutlicht diese Vorgehensweise. Die ursprüngliche TGA-Kurve zeigt einen deutlichen Massenverlust zu Beginn der Messung. Da dieser Teil nicht der gemörserten Probe, sondern dem Lösungsmittel zuzuordnen ist, erfolgte in dieser Ausarbeitung vor Beginn der Messkurvenauswertung eine Parallelverschiebung um den im Bereich von 0 bis 40 °C ermittelten Korrekturfaktor (TGAneu-Kurve).

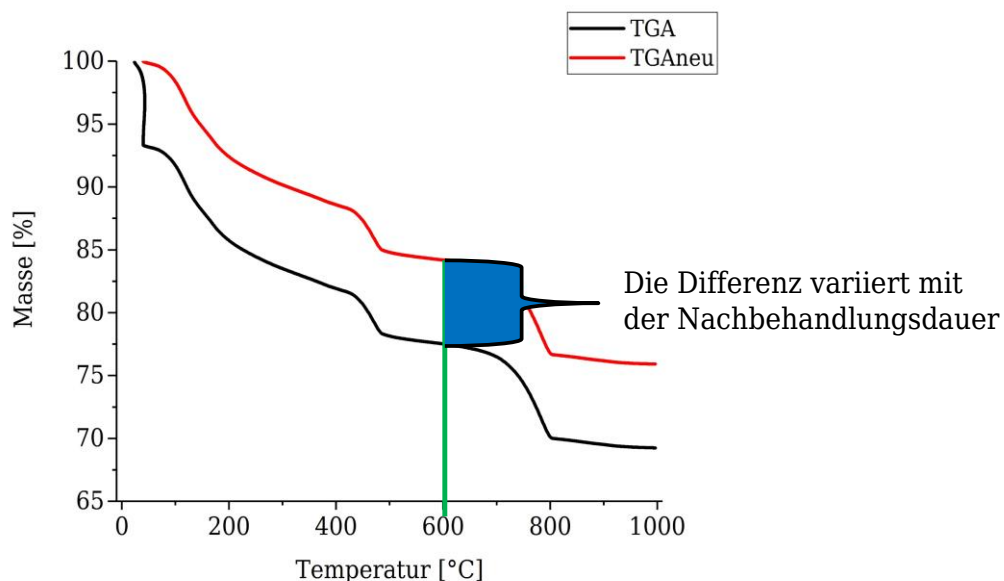


Abbildung 5-4: Visualisierung einer um den Massenverlust des Lösungsmittels bereinigten TGA-Messkurve

In der Literatur wird die Normierung auf eine ursprüngliche Basis üblicherweise auf 100 g unhydratisiertes Bindemittel durchgeführt [SCRIVENER, LOTHENBACH et al.]. Dies entspricht, in der vereinfachten Betrachtungsweise über den Hydratationsgrad, nach derzeitigem Stand des Wissens dem gemessenen Gewicht einer Probe bei 600 °C, da ab dieser Temperatur theoretisch das gesamte gebundene und freie Wasser aus der Probe entfernt wurde [RAMACHANDRAN et al.]. Wichtig hierbei ist jedoch, die Stoppmethodik mit in die Ergebnisevaluation einzubeziehen. Wird die Hydratation ohne Lösungsmittel gestoppt beziehungsweise das Lösungsmittel auch bei pulverförmigen Proben in einem Exsikkator entzogen, dann müssten keine Korrekturen bei der Normierung durchgeführt werden.

Betrachtet man die Veränderung einer Probe in Abhängigkeit des Hydratationsgrads (vergleiche Abbildung 5-3), wird diese regelmäßig angewandte Vorgehensweise nachvollziehbar. Geht man davon aus, dass bei einer Temperatur von 600 °C freies Wasser (H_2O) und das chemisch gebundene Wasser (CGW) aus der Probe gelöst wurden, entspricht dies exakt dem Bindemittel (CEM + SCM), welches beim Hydratationsbeginn ($\alpha_t=0$) vorhanden war, falls kein Lösungsmittel die Probenzusammensetzung beeinflusst. Beinhalteten die Proben jedoch, wie bei den Untersuchungen des vorliegenden Versuchsprogramms, zum Zeitpunkt der

Messung noch Aceton in variierender Menge, gilt es, dies bei der Normierung wie folgt in Gleichung (5-5) zu berücksichtigen.

Für diese Ausarbeitung wird entsprechend DEFINITION III bei der Normierung keine Unterscheidung zwischen den einzelnen Reaktivitäten untersuchter Zusatzstoffe getroffen. Begründen lässt sich dies durch die Mischungsentwürfe der Leimrezepturen (siehe Tabelle 4-8). Hier wurde ein auf die Masse bezogener Austausch von Zement durch den Zusatzstoff durchgeführt. Entsprechend des Schemata zum Hydratationsfortschritt aus Abbildung 5-3 spielt das Reaktionsverhalten bei der Normierung keine Rolle und erfolgt auf CEM+SCM.

$$m_{600^{\circ}\text{C}}^{*} = \frac{m_{600^{\circ}\text{C}}}{100 - VM_{0-40^{\circ}\text{C}}} \cdot 100 [\text{M.}\%] = 100 \text{ g unhyd. Bindemittel} \quad (5-5)$$

Entsprechend der aufgestellten Hypothese besitzt die Stoppmethodik der Hydratation einen Einfluss auf die Auswertung und somit die Normierung einer thermogravimetrischen Messkurve. Dies widerspricht im Detail der üblichen Vorgehensweise zur Analyse der Mikrostruktur von zementgebundenen Materialien [LOTHENBACH et al.]. Oftmals werden Proben zum Stoppen des Hydratationsprozesses mit Flüssigstickstoff und der anschließenden Lagerung im Gefriertrockner behandelt. Dies rechtfertigt die beschriebene Vorgehensweise bei der Normalisierung nach Rietveld.

In dieser Ausarbeitung gilt jedoch in der Folge, dass die Normierung der Messwerte nicht auf die in der ursprünglichen DTG-Messkurve dargestellte Masse $m_{600^{\circ}\text{C}}$ erfolgt. Dahingegen wird als neue Basisgröße, welche mit dem unhydratisierten Bindemittel zu Beginn des Hydratationsprozesses gleichzusetzen ist, die um den Faktor Aceton bereinigte Kenngröße $m_{600^{\circ}\text{C}}^{*}$ eingeführt. Diese lässt sich entsprechend obiger Gleichung (5-5) berechnen. Die Vorgehensweise wird im folgenden Kapitel mit Hilfe eines Beispiels erläutert und validiert.

5.2.2 Erläuterung und Validierung

Anhand einer 28 Tage alten und mit 20 Prozent Kalksteinmehl modifizierten Probe (045-L-20SH-28Tage) soll die Vorgehensweise dieser Dissertationsschrift bekräftigt werden. Eine auf 100 g unhydratisiertes Bindemittel normierte Auswertung der TG-Kurve muss theoretisch ergeben, dass sich 20 Massenprozent CaCO_3 (in normierter Form 20 g pro 100 g unhydratisiertes Bindemittel) in ihr befinden, da das eingesetzte Kalksteinmehl zu mehr als 99 % aus reinem CaCO_3 besteht.

Die Messgrößen aus der TG-Kurve von Abbildung 5-5 dienen der Berechnung des CaCO_3 -Gehalts der Probe.

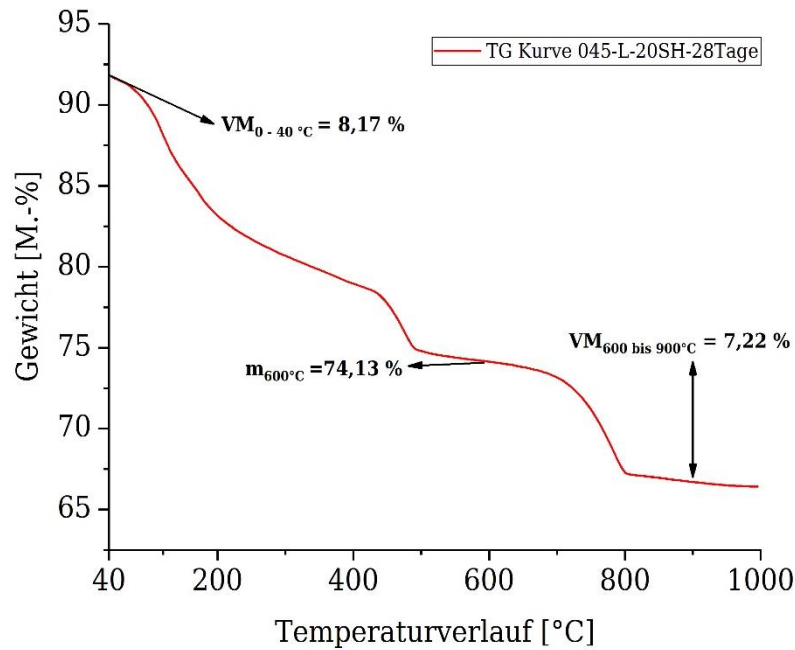


Abbildung 5-5: Validierung des erarbeiteten Normierungsprinzips mit Hilfe einer thermischen Analysekurve von einer kalksteinmehlmodifizierten Zementleimprobe

Dabei wird unterschieden zwischen dem aus der Literatur bekannten und nicht um Aceton bereinigten Vorgehen_{Lit} und dem bereinigten Vorgehen_{neu}.

Vorgehen_{Lit}:

$$\text{Nach (5-3): } \text{CaCO}_3(\text{Gehalt}) = (\text{VM}_{600-900^\circ\text{C}}) \cdot \frac{m_{\text{mol}} \text{CaCO}_3}{m_{\text{mol}} \text{CO}_2} \cdot 100 \%$$

Berechnung:

$$\text{Nach (5-3): } \text{CaCO}_3(\text{Gehalt}) = 7,22 \text{ M.-%} \cdot \frac{100,0869 \text{ g/mol}}{44,0095 \text{ g/mol}} = 16,41 \text{ M.-%}$$

Normierung:

auf $m_{600^\circ\text{C}}$: $\text{CaCO}_3(\text{Gehalt}) = 16,41 \text{ M.-%}$ bezogen auf $m_{600^\circ\text{C}}$

auf $m_{600^\circ\text{C}}$: $\text{CaCO}_3(\text{Gehalt}) = 16,41 \text{ M.-%}$ bezogen auf 74,13 M.-% der Probe

auf $m_{600^\circ\text{C}}$: $\text{CaCO}_3(\text{Gehalt}) = 22,14 \%$ es folgt Umrechnung von Prozent in g/100g

auf $m_{600^\circ\text{C}}$: $\text{CaCO}_3(\text{Gehalt}) = 22,14 \text{ g/100g}$ unhydratisiertes Bindemittel

Vorgehen_{neu}:

$$\text{Nach (4-5): } m_{600^\circ\text{C}}^* = \frac{m_{600^\circ\text{C}}}{100 - VM_{0-40^\circ\text{C}}} \cdot 100 \text{ [M.\%]}$$

Berechnung:

$$\text{Nach (5-3): } m_{600^\circ\text{C}}^* = \frac{74,13}{100-8,17} \cdot 100 \text{ M.\%} = 80,73 \text{ M.\%}$$

Normierung:

auf $m_{600^\circ\text{C}}^*$: $\text{CaCO}_3(\text{Gehalt}) = 16,41 \text{ M.\%}$ bezogen auf $m_{600^\circ\text{C}}^*$

auf $m_{600^\circ\text{C}}^*$: $\text{CaCO}_3(\text{Gehalt}) = 16,41 \text{ M.\%}$ bezogen auf 80,73 M.% der Probe

auf $m_{600^\circ\text{C}}^*$: $\text{CaCO}_3(\text{Gehalt}) = 20,32 \text{ \%}$ es folgt Umrechnung von Prozent in g/100g

auf $m_{600^\circ\text{C}}^*$: $\text{CaCO}_3(\text{Gehalt}) = 20,32 \text{ g/100g}$ unhydratisiertes Bindemittel

Die Beispielrechnung verdeutlicht, dass sich die durch das Lösungsmittel bedingte Abweichung der Messergebnisse ohne Korrektur und Berücksichtigung bei der Normierung bis zur Ergebnisauswertung durchziehen würde. Im Endeffekt wären gar verstärkte Abweichungen die Folge. So würde in dem Beispiel der ursprüngliche Korrekturwert von 8,17 % (VM_{0-40°) im Laufe der Auswertung verhältnismäßig weiter ansteigen. Betrachtet man den tatsächlich der Probe zugefügten Gehalt an Kalksteinmehl, dann entspricht dies 20 g/100g unhydratisiertes Bindemittel. Die Differenz der beiden Vorgehensweisen bei der Normierung ergibt 1,82 g/100g unhydratisiertes Bindemittel und würde somit die Abweichung auf 9,10 % ansteigen lassen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die tatsächliche Probenzusammensetzung mit der gewählten Auswertungsmethodik realitätsnah bestimmt werden kann. Die geringen Abweichungen sind durch etwaige Karbonatisierungsvorgänge während der Lagerung begründbar und lassen sich nur sehr schwer vollständig ausschließen. Eine ausreichende Validierung der Vorgehensweise bei Datenanalyse ist gegeben und lässt nachfolgende Rückschlüsse über die Phasenzusammensetzung der gewählten thermogravimetrischen Analyse zu.

5.3 Gehalt an $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Der Gehalt an Calciumhydroxid kann entsprechend obiger Gleichung (5-1) aus den Ergebnissen der thermogravimetrischen Messkurven berechnet werden. Dies liegt daran, dass Portlandit nach der Kristallisation aus der übersättigten Porenlösung als kristallines Material mit bekannter stöchiometrischer Zusammensetzung vorliegt.

Die Ergebnisse stellen einen Teilschritt auf dem Weg zu dem angestrebten versuchsbasierten Hydratationsmodell dar. Entsprechend erfolgt die Darstellung und Erläuterung der Ergebnisse nicht für alle untersuchten Proben. Unterteilt nach Reaktionseigenschaften werden nur ausgewählte Ergebnisse mit einem w/b-Wert

von 0,35, welche für das weiterführende Verständnis des Porenmodells und des entwickelten Hydratationsmodells notwendig sind, in diesem Kapitel visualisiert.

5.3.1 Künstliche Puzzolane

Während der puzzolanischen Reaktion bilden sich aus Ca(OH)_2 , in Verbindung mit amorphem und somit reaktionsfähigem SiO_2 und Wasser, zusätzliche Calciumsilicathydratphasen (CSH) aus (siehe Kapitel 2.2.1).

Die folgende Abbildung 5-6 zeigt im Vergleich zu Abbildung 5-7 das deutlich abweichende Reaktionsverhalten von Silicastaub und Flugasche.

In beiden Darstellungen, ist ein klar erkennbarer Abfall des Gehaltes an Calciumhydroxid mit steigendem Anteil an Zusatzstoffen zu verzeichnen. Dies ist jedoch nicht alleine auf die Reaktivität der SCMs zurückzuführen, sondern ergibt sich zusätzlich durch den sinkenden Zementanteil. Es ist davon auszugehen, dass Puzzolane im Laufe ihrer Reaktion selbst kein Calciumhydroxid produzieren.

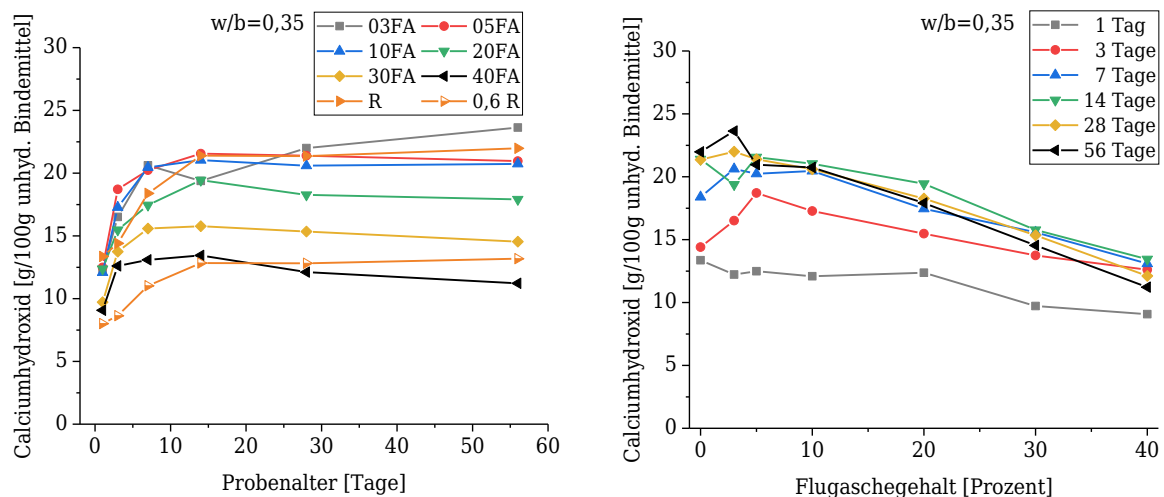


Abbildung 5-6: Entwicklung des Anteils an Calciumhydroxid bei verschiedenen Flugaschegehalten in Abhängigkeit des Probenalters

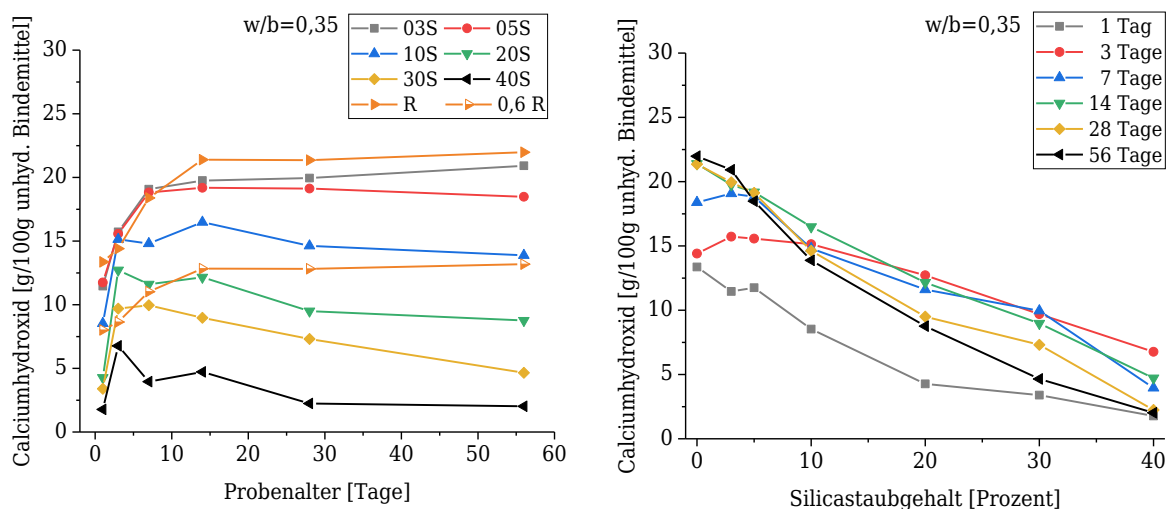


Abbildung 5-7: Entwicklung des Anteils an Calciumhydroxid bei verschiedenen Silicastaubgehalten in Abhängigkeit des Probenalters

Zudem verdeutlicht die Auswertung, dass die Möglichkeit festigkeitsbildende Phasen durch den Konsum von Calciumhydroxid in einer puzzolanischen Reaktion zu entwickeln, verschieden stark bei den Materialien ausgebildet ist. Um diesen Unterschied zwischen der Flugasche des Versuchsprogramms und dem Silicastaub hervorzuheben, wurde den linken Graphen jeweils die Funktion 0,6 R hinzugefügt. Sie zeigt auf wie viel Calciumhydroxid von 60 % der Referenzmischung produziert worden wäre, wenn eine lineare Rückrechenbarkeit und keine Interaktionen zwischen Phasenausbildung und Zusatzstoffzugabe unterstellt wird. Diese soll einen direkten Vergleich zu der mit 40 % zusatzstoffmodifizierten Probe liefern, welche durch den Austausch in Massenprozent ebenfalls nur 60 % der ursprünglichen Zementmenge der Referenzmischung beinhaltet (0,6 R).

Der ähnliche Kurvenverlauf der Vergleichsproben mit Flugasche lässt darauf schließen, dass der niedrigere Gehalt an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ alleinig auf die reduzierte Zementmenge zurückzuführen ist. Obwohl die Flugasche den normativen Anforderungen an die Zusammensetzung der DIN EN 450-1 entspricht, lassen die Daten eher auf Füllereffekte als auf puzzolanische Reaktionen schlussfolgern. Dahingegen zeigt sich ein deutlicher Konsum von Portlandit bei den Proben mit Silicastaub, was auf eine verstärkte puzzolanische Reaktivität und Phasenausbildung hindeutet.

Die jeweils rechten Graphen der obigen Abbildungen zeigen zudem, dass die Kinetik der Reaktionen nach spätestens sieben Tagen kaum noch wahrnehmbar erscheint. Für Silicastaub ist dies durch den hohen Anteil an amorphem Siliziumdioxid zu erwarten und konform mit dem normativ festgelegten k-Wert von 1,0. Für Flugasche jedoch deutet diese Feststellung ebenfalls daraufhin, dass die zeitverzögerte puzzolanische Reaktion der Flugasche [HÜTTL] nicht eintritt und die Reaktivität des Zusatzstoffes nur als gering einzustufen ist.

Im jungen Alter bis zu drei Tagen, ist bei beiden puzzolanischen Stoffen ein erheblicher Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit in Form von sich bildendem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ normiert auf 100 g Bindemittel zu erkennen. Entsprechend der Ansichten von THOMAS, JENNINGS und CHEN ist von einem positiven Einfluss auf die Ausbildung von Hydratationsprodukten durch den Einsatz der Zusatzstoffe auszugehen. Grund hierfür ist die verstärkte Keimausbildung auf den Oberflächen der Zusatzstoffe. Diese führt zu einem anfänglich beschleunigten Reaktionsverlauf der Klinkerphase C_3S .

5.3.2 Latent hydraulisches Bindemittel

Hüttensand besitzt verborgene, hydraulische Eigenschaften, welche unter Anwesenheit von Calciumhydroxid angeregt werden. Aufgrund seiner besonderen Stellung bei der Zusammensetzung von genormten Kompositzementen (siehe Kapitel 2.2.2), sind Zusatzstoffgehalte bis 95 M.-% untersucht worden und die Ergebnisse in Abbildung 5-8 dargestellt.

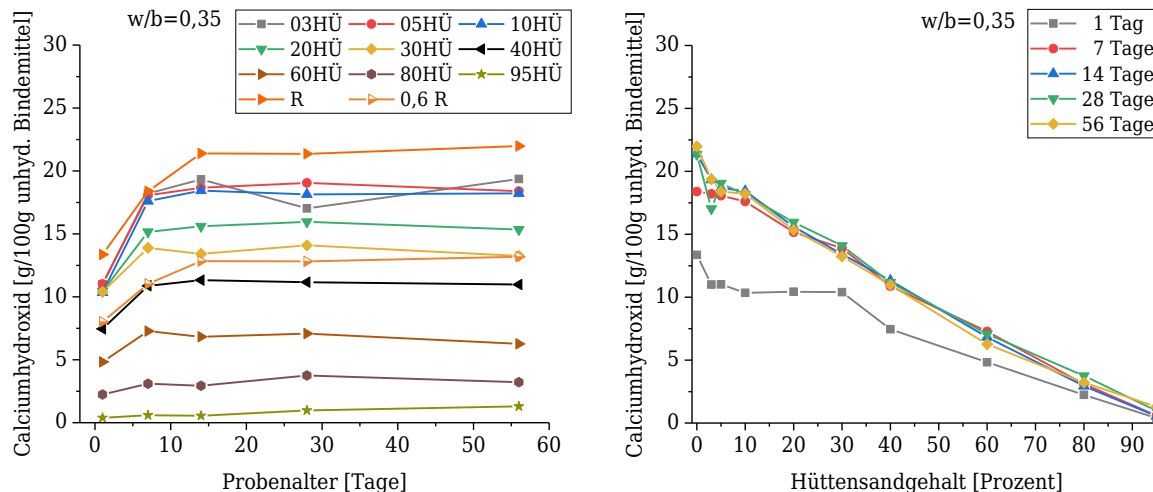


Abbildung 5-8: Entwicklung des Anteils an Calciumhydroxid bei verschiedenen Hüttensandgehalten in Abhängigkeit des Probenalters

Der Einfluss der Hydrationsdauer auf den Calciumhydroxidgehalt ist bereits nach sieben Tagen nicht mehr gegeben. Es ist eine nahezu identische lineare Abnahme mit steigendem Zusatzstoffgehalt zu verzeichnen. Dies deutet darauf hin, dass, unabhängig von Zugabemenge des Hüttensands, keine weiteren Sekundärreaktionen nach dem siebten und vor dem 56. Tag erfolgt sind, welche Calciumhydroxid zur Ausbildung von festigkeitsbildenden Phasen verbrauchen. Erkennbare Unterschiede zu der Referenzmischung sind insbesondere im jungen Alter zu verzeichnen, was dem Stand des Wissens über die Reaktivität von Hüttensand entspricht [EHRENBERG, TIGGES].

Auf der linken Seite der Abbildung zeigt der direkte Vergleich zwischen der angepassten Referenzmischung 0,6 R und der Mischung 40HÜ, dass nach sieben Tagen kein Konsum von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ stattgefunden hat. Dies lässt vermuten, dass der sinkende Gehalt an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nicht allein auf den reduzierten Anteil an Portlandzementklinker zurückzuführen ist, sondern im Laufe des Hydrationsprozesses gebildetes Portlandit durch weitere Reaktionen im späteren Verlauf verbraucht wird. Die im Anschluss noch folgende Auswertung sich bildender CSH* Phasen stellt in Aussicht, weitere Informationen darüber zu gewinnen, ob der hier untersuchte Hüttensand, durch seinen Anteil an CaO, selbstständig Hydratphasen ausbildet.

5.3.3 Inertes Gesteismehl und Trass

Das eingesetzte Kalksteinmehl ist als Zusatzstoff des Typs I einzuordnen und gehört somit in die Kategorie der nahezu inerten Materialien. Zu erwarten war dementsprechend kein Verbrauch an Calciumhydroxid durch das SCM. Abbildung 5-9 links bestätigt dies nicht nur im Vergleich zur Referenzmischung, sondern lässt sogar die Bildung von zusätzlichem Calciumhydroxid erkennen. Dies zeigt, dass die feinen Partikel und die damit verbundene hohe spezifische Oberfläche des Kalksteinmehls, Kristallisationskeime für die Phasenbildung während der Hydratation darstellen [STEPHAN]. Somit kann sich, trotz reduziertem Zementanteil, mehr Calciumhydroxid ausbilden, da zusätzliche Hydrationsvorgänge, bedingt durch die inselartigen Zusatzstoffpartikel um das Zementkorn,

im Stande sind weiteres $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu bilden. Dadurch lässt sich ebenfalls der insgesamt höhere Gehalt an Portlandit im Vergleich zu der untersuchten Flugasche erklären (rechte Graphik).

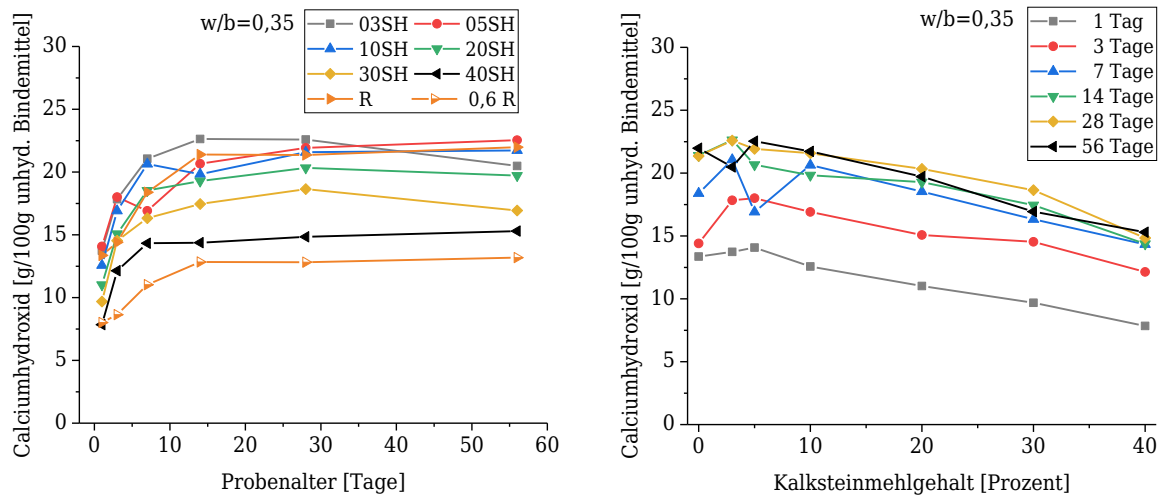


Abbildung 5-9: Entwicklung des Anteils an Calciumhydroxid bei verschiedenen Kalksteinmehlgehalten in Abhängigkeit des Probenalters

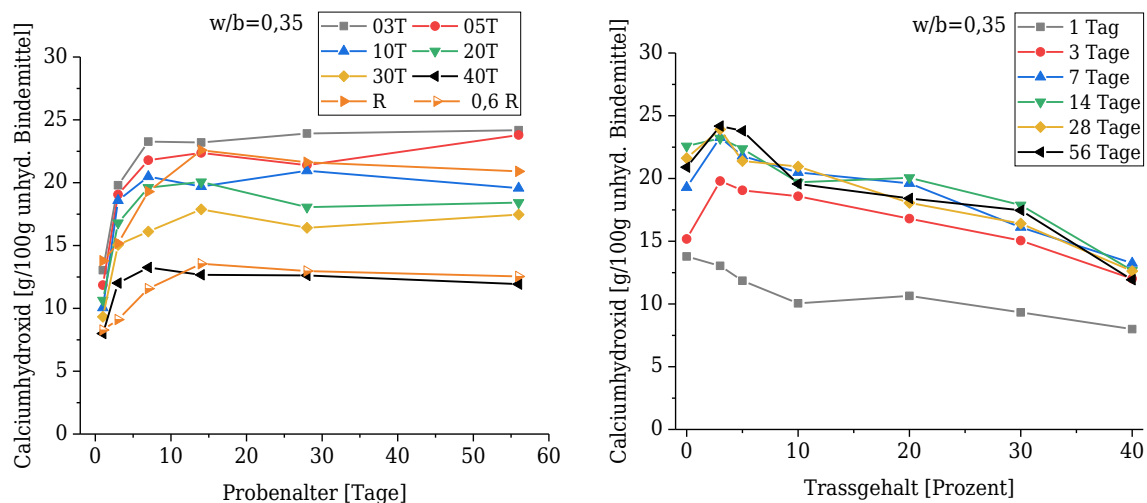


Abbildung 5-10: Entwicklung des Anteils an Calciumhydroxid bei verschiedenen Trassgehalten in Abhängigkeit des Probenalters

Die Einordnung des Reaktionsverhaltens von dem Zusatzstoff Trass reicht von hydraulisch [NEROTH et al.] über latent hydraulisch [LORENZ et al.] bis hin zu natürlich puzzolanisch [KRAUS]. Eine allgemeingültige Einordnung der Trassreaktivität ist aufgrund der regionalen geologischen Unterschiede nicht ohne entsprechend tiefergehendem Forschungsaufwand durchführbar. Die Betrachtungen dieses Versuchsprogramms ermöglichen weitere Schlussfolgerungen zur Ergänzung dieser existierenden Ansichten der Fachliteratur über die chemischen Reaktionsmechanismen von Trass.

Die vorliegenden Ergebnisse liefern einen direkten Vergleich des normierten Calciumhydroxidgehalts der Referenzmischung 0,6 R zu einer 40 prozentigen Trassmischung. Es zeigt sich, dass der untersuchte Trass bei seiner Reaktion kein Portlandit verbraucht (siehe Abbildung 5-10 links) und ebenso nicht in der Lage ist, Calciumhydroxid-Phasen in dem zementösen System zu bilden. Es kann

dementsprechend keine puzzolanische Reaktion durch den untersuchten Trass festgestellt werden. Falls die weiteren Versuchsergebnisse eine zusätzliche Bildung von CSH* Phasen aufzeigen (Kapitel 5.4.3) sollten, ist diese Phasenausbildung auf einen nicht puzzolanischen Reaktionsmechanismus zurückzuführen.

5.3.4 Metakaolin

Das untersuchte Metakaolin „Metaver“ verbraucht Calciumhydroxid, wenn ein Vergleich zur Referenzmischung als Grundlage dieser Beurteilung dient (Abbildung 5-11). Je nach Verhältnis von CaO oder SO_3 zu Al_2O_3 entspricht dieses Reaktionsverhalten den Beobachtungen von SUJJAVANICH et al.. Der Verbrauch an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist relativ stark ausgeprägt. 40 Prozent Metaver konsumieren eine ähnliche Menge an Portlandit wie eine 60 prozentige Hüttensand-Zementmischung (Abbildung 5-8) oder eine mit 30 Prozent modifizierte Silicastaub-Zementmischung (Abbildung 5-7).

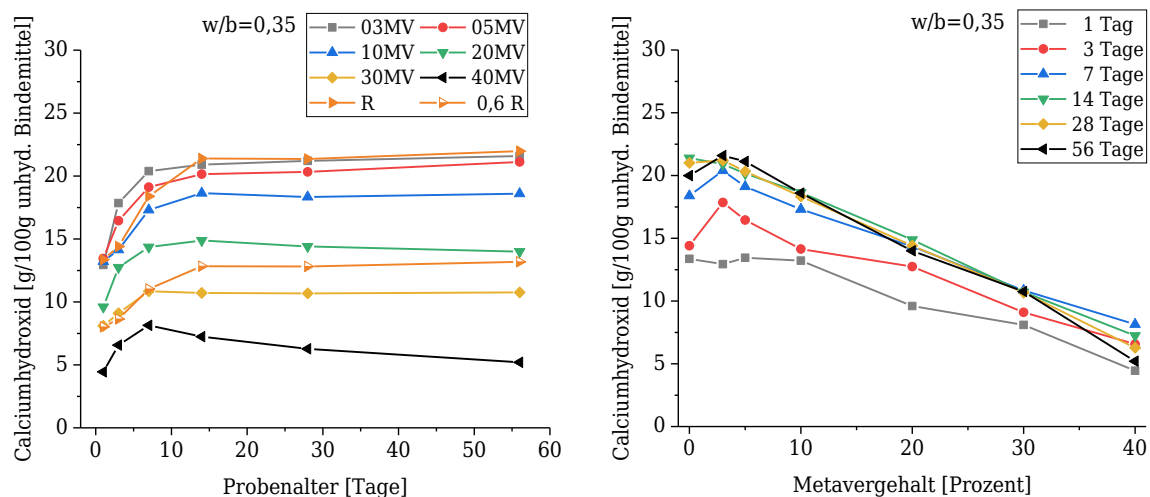


Abbildung 5-11: Entwicklung des Anteils an Calciumhydroxid bei verschiedenen Metakaolingehalten in Abhängigkeit des Probenalters

Die puzzolanische Reaktionsgeschwindigkeit scheint nach sieben Tagen keine weitere Dynamik zu durchlaufen, da sich die hier festgestellte Abnahme des Calciumhydroxidgehalts unabhängig vom Probenalter verhält. Um die Reaktivität eines Stoffes beurteilen zu können, bedarf es weiterer Betrachtungen. Das Verhältnis von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Verbrauch zu den während des Reaktionsverlaufs ausgebildeten CSH* Phasen muss zusätzlich evaluiert werden.

5.4 Gehalt an CSH* Phasen

Aus den silicatischen Klinkerphasen bilden sich im Laufe des Hydratationsprozesses Calciumsilicathydrate variabler Zusammensetzungen (CSH-Phasen). Allgemein sind diese Phasen ein röntgenamorphes beziehungsweise submikrokristallines Material [STARK]. Für die stöchiometrischen Berechnungen dieser Ausarbeitung wurde eine durchschnittliche Zusammensetzung dieser Phase angenommen (siehe Kapitel 5.1).

Aus den Klinkerphasen C_3A und C_4AF entstehen zusätzliche Hydratphasen. Insbesondere für letztere ist eine exakte Bestimmung nach derzeitigem Stand des Wissens nicht trivial, da nicht eindeutig geklärt ist, in welcher Weise Eisen in den

Hydratationsprodukten vorliegt [TAYLOR, H.F.W.]. Je nach Sulfat- und Wasserangebot können diese Reaktionen sehr unterschiedlich in ihrer Intensität und Geschwindigkeit ablaufen [ADAM]. Eine Unterscheidung dieser Phasen erfolgt gemäß DEFINITION I dieser Ausarbeitung explizit nicht, da durch die Versuchsergebnisse keine rein chemisch theoretische Betrachtung und Berechnung vorgenommen wird. Vielmehr werden stöchiometrische Gleichungen zur Versuchsauswertung herangezogen, um somit auf einem simplifizierten und versuchsdatenbasierten Wege Hydratationskenngrößen zu bestimmen.

Die im Anschluss dargestellten Ergebnisse zeigen die Entwicklung der zusammengefassten CSH* Phasen im Laufe des Hydratationsprozesses im Betrachtungszeitraum von 56 Tagen und interpretieren deren Entstehung im Vergleich zu der Referenzmischung ohne Zusatzstoffe.

5.4.1 Künstliche Puzzolane

Der puzzolanische Reaktionsprozess setzt voraus, dass ein Zusatzstoff mit diesen Reaktionseigenschaften durch den Verbrauch des Portlandzements der Zementhydratation CSH* Phasen ausbildet [MEHTA et al.]. Die durchgeführte Analyse hat zum Ziel, Rückschlüsse über die Phasenausbildung bedingt durch den Zusatzstoffeinsatz über den Betrachtungszeitraum zu ziehen. Dabei ist ebenfalls zu berücksichtigen, dass sich durch den sinkenden Zementanteil in den zusatzstoffmodifizierten Proben ein geringeres Volumen an CSH* Phasen durch die alleinige Hydratation des Zements bilden kann. Jedoch kann dieser Effekt bei entsprechender Reaktivität der puzzolanischen Materialien kompensiert werden (siehe Abbildung 5-12 und Abbildung 5-13). Für die Vergleichbarkeit des CSH* Phasen-Gehalts bezogen auf 100 g Bindemittel mit der rein zementgebundenen Probe, ist erneut der Kurvenverlauf zu der Probe 0,6 R in der graphischen Auswertung dargestellt.

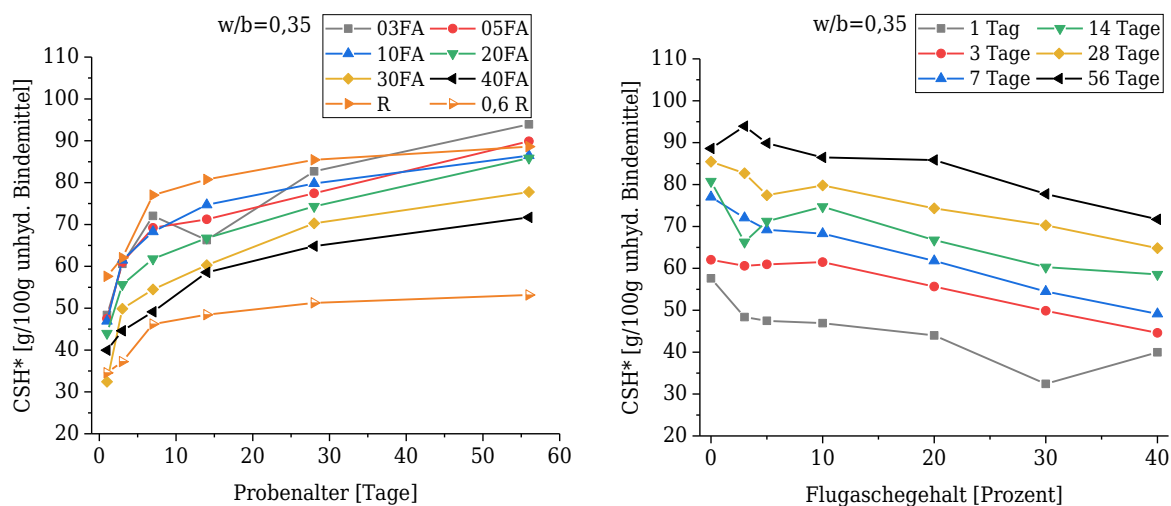


Abbildung 5-12: Entwicklung des Anteils an CSH* Phasen bei verschiedenen Flugaschegehalten in Abhängigkeit des Probenalters

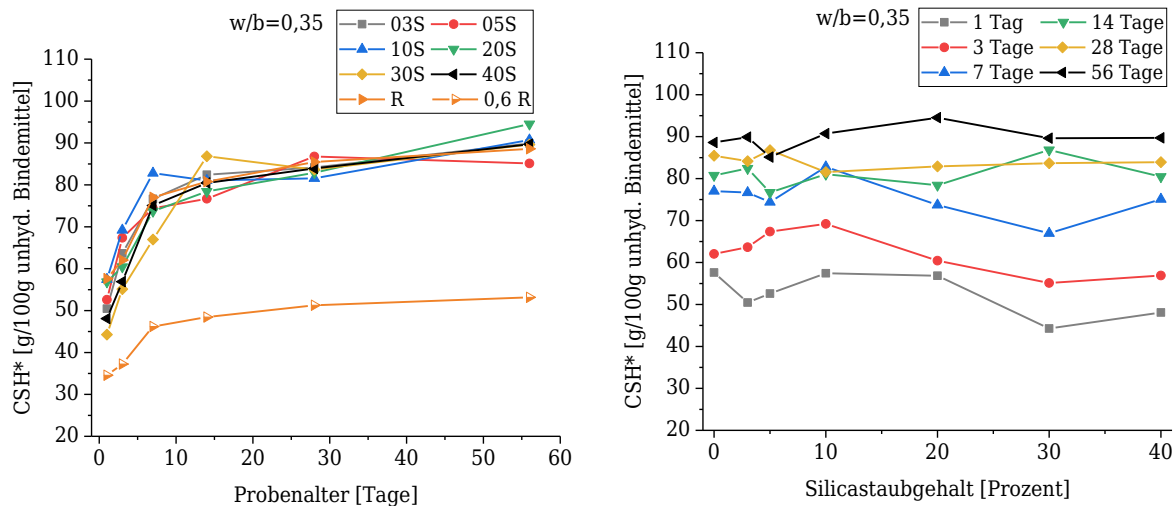


Abbildung 5-13: Entwicklung des Anteils an CSH* Phasen bei verschiedenen Silicastaubgehalten in Abhängigkeit des Probenalters

Die Auswertung der Abbildung 5-13 links zeigt, dass Silicastaub, im Vergleich zur Referenzmischung aus Zementleim, bei allen gewählten Austauschraten die gleiche Menge an CSH* Phasen ausbilden kann. Dies rechtfertigt den normativ festgelegten k-Wert von 1,0 für Silicastaube nach DIN EN 13263-1. Eine verstärkte Reaktivität im Vergleich zu Zement, bedingt durch die hohe Partikelfinheit des Silicastaubs, blieb dahingegen aus. Dahingegen zeigt sich im jungen Alter der untersuchten Zementsteinproben ein größerer Steigungswinkel der Kurvenverläufe. Dies geht einher mit den Ergebnissen des Portlanditgehalts aus dem vorherigen Kapitel und belegt die auf Inseleffekten beruhende, beschleunigte Reaktionskinetik durch den Einsatz von Silicastaub [THOMAS et al.].

Der graphische Verlauf von 0,6 R zeigt zusätzlich welche Menge [g/100g unhydratisiertes Bindemittel] an CSH* Phasen aus 40 Prozent Silicastaub entstanden sind, wenn vorausgesetzt wird, dass keine Interaktionen zwischen den beiden Stoffen bestehen, welche zusätzliche Phasenausbildungen bewirken. Auf der rechten Seite von Abbildung 5-13 wird zudem aufgezeigt, dass die Phasenausbildung sowohl bei der Referenz als auch bei den Vergleichsmischungen über die Dauer von 56 Tagen zwar stetig zunimmt, jedoch die Intensität der Zunahme im Laufe der Zeit rückläufig ist.

Die Versuchsergebnisse der Proben mit Flugasche aus Abbildung 5-12 zeigen ebenfalls, dass sich CSH* Phasen bis zum siebten Tag in rascher Geschwindigkeit ausbilden und im Anschluss eine konstante, aber weniger dynamische Steigerung der Phasenanteile erfolgt. Zudem verdeutlicht der Vergleich zur Referenzmischung, dass sich durch die Zugabe von Flugasche mehr der zusammengefassten CSH* Phasen ausbilden, obwohl kein Calciumhydroxid von dem Zusatzstoff verbraucht wird (siehe 5.3.1). Dies verdeutlicht, dass nicht die puzzolanische Reaktion für die zusätzlichen CSH* Phasen verantwortlich ist. Vielmehr lässt die kugelige Partikelform der Flugasche auf einen verminderten Wasseranspruch schließen. Dadurch steht dem Zement im Verhältnis mehr Wasser für die Hydratation zur Verfügung. Darüber hinaus dienen die Partikel der Flugasche als Oberfläche für die Anlagerung der CSH* Phasen.

5.4.2 Latent hydraulisches Bindemittel

Hüttensand ist bei entsprechender Anregung seiner Reaktivität selbst dazu fähig, Calciumsilicathydratphasen auszubilden [TIGGES, WEISE]. Dies bestätigen die vorgestellten Untersuchungen (Abbildung 5-14). In einem Bereich von 20 bis 40 Prozent Hüttensandgehalt kann der Zusatzstoff bewirken, dass mehr CSH* Phasen ausgebildet werden als durch die reine Zementleimprobe. Der Vergleich mit der Probe 0,6 R zeigt, dass eine Substitutionsrate des Zements von 40 Prozent die Phasenausbildung fast verdoppelt. Dies lässt auf eine starke Reaktivität des Hüttensands schließen. Andererseits zeigen die Ergebnisse, dass die hohen Mengen an Hüttensand (80 bis 95 M.-%), welche in den Hochofenzementen CEM III nach DIN EN 197-1 möglich sind, nicht sonderlich effektiv sind, wenn es um die Ausbildung der hier betrachteten CSH* Phasen geht.

Die graphische Auswertung der rechten Seite von Abbildung 5-14 lässt erkennen, dass ab einem Hüttensandanteil von 40 Prozent, die Effektivität des Bindemittels, festigkeitsbildende Phasen zu entwickeln, stark abnimmt. Demnach könnte ein optimaler Gehalt von Hüttensand, zur Erfüllung bestimmter Ziele, abgeleitet werden. Gegensätzlich zu vielen Lehrbüchern [SCHOLZ, NEROTH et al.] zeigen diese Versuchsergebnisse in Verbindung mit Abbildung 5-8, dass $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nicht nur die Funktion eines Anregers für die Reaktionen des Hüttensands innehat, sondern auch ein Verbrauch zur Bildung von CSH* Phasen festgestellt werden konnte.

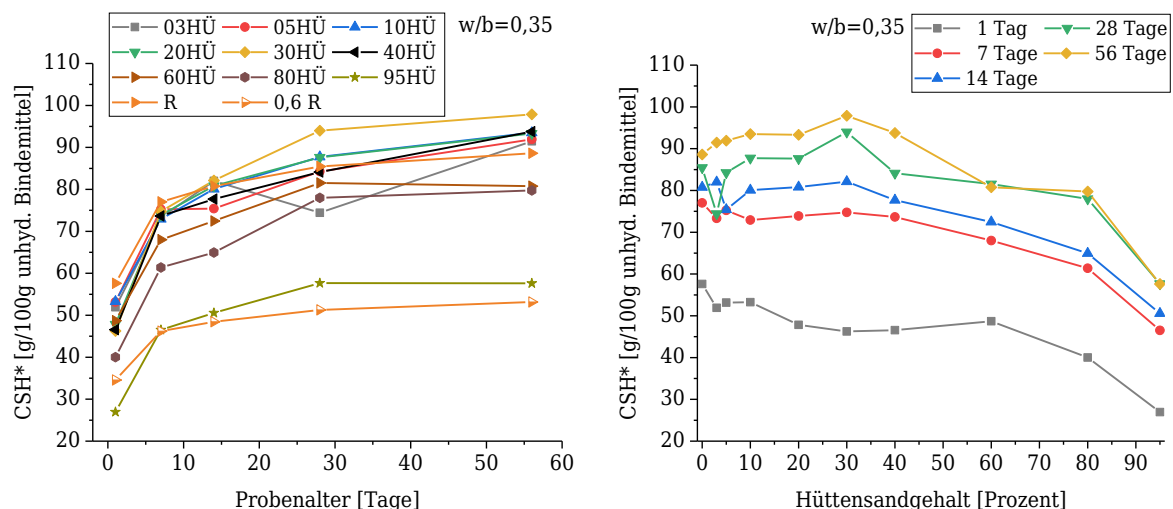


Abbildung 5-14: Entwicklung des Anteils an CSH* Phasen bei verschiedenen Hüttensandgehalten in Abhängigkeit des Probenalters

5.4.3 Inertes Gesteismehl und Trass

Obwohl CaCO_3 nicht in der Lage ist, selbst Hydratphasen durch einen Reaktionsmechanismus mit Wasser zu bilden, bestätigen die Ergebnisse aus Abbildung 5-15, dass der Zement durch die Anwesenheit von Kalksteinmehlpartikeln zur Phasenproduktion angeregt wird. Aufgrund des aktuellen Trends, den Gehalt an Kalksteinmehl sowohl in Beton als auch in den neuen Kompositzementen CEM VI möglichst hoch zu wählen, beschäftigen sich viele Forschungsarbeiten auch mit der Dauerhaftigkeit solcher Systeme.

In Beton zeigen sich bei zu hohen Gehalten an Kalksteinmehl insbesondere in der Kontaktzone zwischen Zementsteinmatrix und Gesteinskorn³⁸ negative Effekte [COSTA et al.]. In jedem Normalbeton bildet die ITZ die Schwachstelle und lässt den Werkstoff entlang dieser Grenze versagen [GRÜBL et al.]. Lagern sich die feinen Partikel eines inerten Stoffes in dieser Zone an, kann das fehlende Reaktionspotenzial zu einer verstärkten Ausbildung dieser Schwachstelle führen [HUSSIN und POOLE].

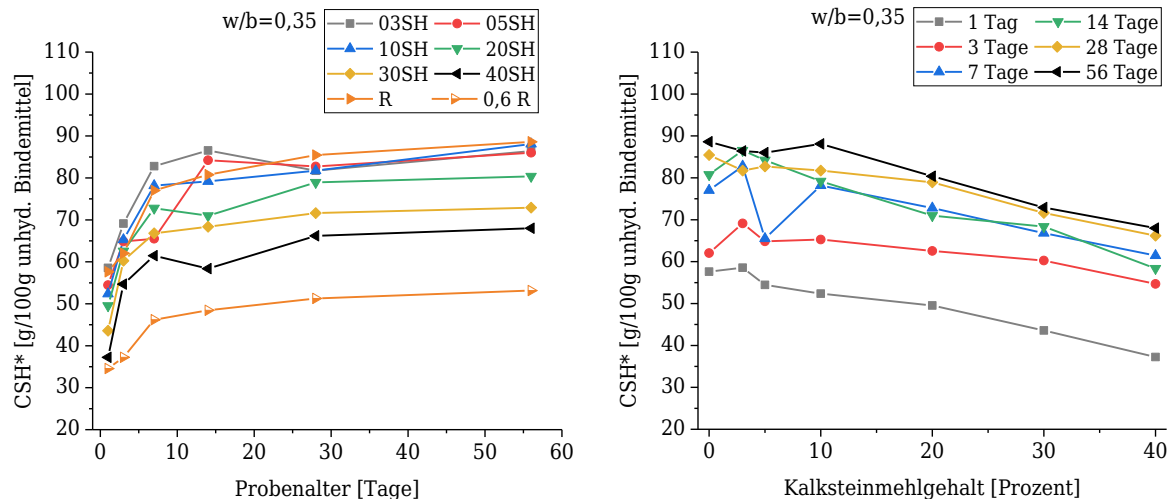


Abbildung 5-15: Entwicklung des Anteils an CSH* Phasen bei verschiedenen Kalksteinmehlgehalten in Abhängigkeit des Probenalters

Die Ergebnisse für Trass weisen auf eine ausgeprägte Fähigkeit hin, CSH* Phasen durch den Reaktionsprozess des untersuchten Zusatzstoffes im zementgebundenen System hervorzurufen. Der Vergleich zur Referenz verdeutlicht, dass Trass ein Phasenbildungspotenzial im Bereich von Zement besitzt, ohne dabei Calciumhydroxid zu verbrauchen. Abbildung 5-16 rechts veranschaulicht diese Annahme ebenfalls, da bei einem steigenden Trassgehalt weder ein deutlicher Abfall noch ein ausgeprägter Anstieg der Kurvenverläufe zu erkennen ist.

Die Zwischenergebnisse zeigen auffällig starke Reaktivitätseigenschaften von Trass. Regelmäßig wird Trass lediglich als Zumahlstoff in Kompositzementen eingesetzt, obwohl die hier vorliegenden Ergebnisse nach diesem Bewertungsschema eine Phasenausbildung im Bereich von Zement oder Silicastaub vermuten lassen. Die weiterführenden Untersuchungen und Betrachtungen werden klarstellen, inwieweit das Porenvolumen durch Trass beeinflusst wird. Dies liefert zusammen mit den bisher gezeigten Resultaten eine fundierte Grundlage zur Reaktivitätsbestimmung.

³⁸ International oft als interfacial transition zone ITZ bezeichnet

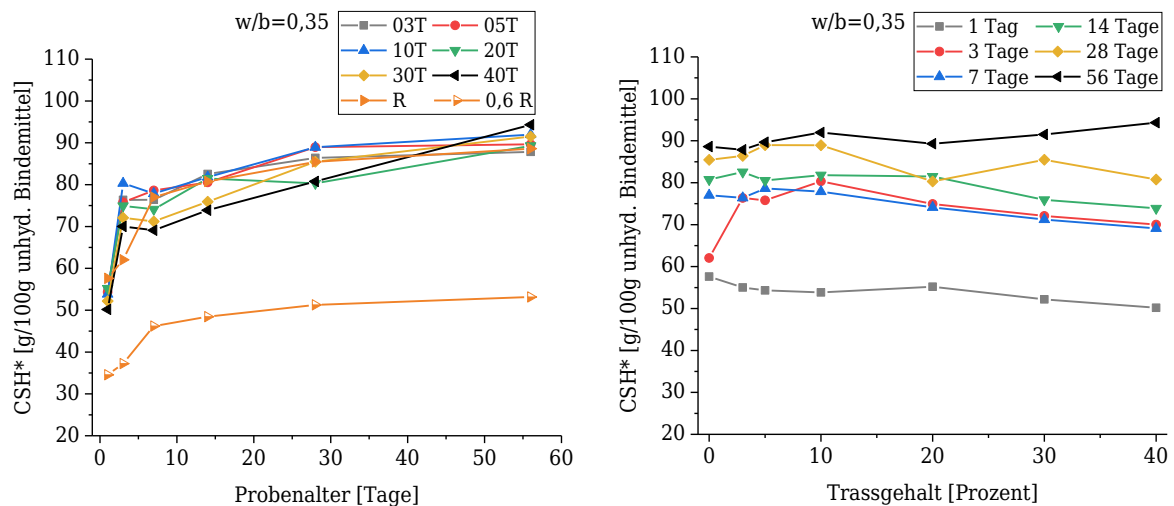


Abbildung 5-16: Entwicklung des Anteils an CSH* Phasen bei verschiedenen Trassgehalten in Abhängigkeit des Probenalters

5.4.4 Metakaolin

Die Untersuchungen zeigen für Metakaolin eine zu Silicastaub vergleichbare CSH* Phasenausbildung. Beide Auswertungen der Abbildung 5-17 verdeutlichen, dass Metakaolin bis zu einem Gehalt von 40 Prozent in der Lage zu sein scheint, eine mit Zement identische Menge an festigkeitsbildenden Phasen auszubilden. MIKHAILENKO et al. zeigten in ihrer Ausarbeitung Vergrößerungen des Porenvolumens bei steigender Zugabe von Metakaolin. Allerdings hingen diese Veränderungen stark von der Rohstoffart und dem Herstellprozess des Metakaolins ab. Im weiteren Verlauf der Ausarbeitung werden die Einflüsse der hier untersuchten Metakaolin-Zusatzstoffe auf das Porenvolumen und das Reaktionspotenzial illustriert (Kapitel 5.5.6).

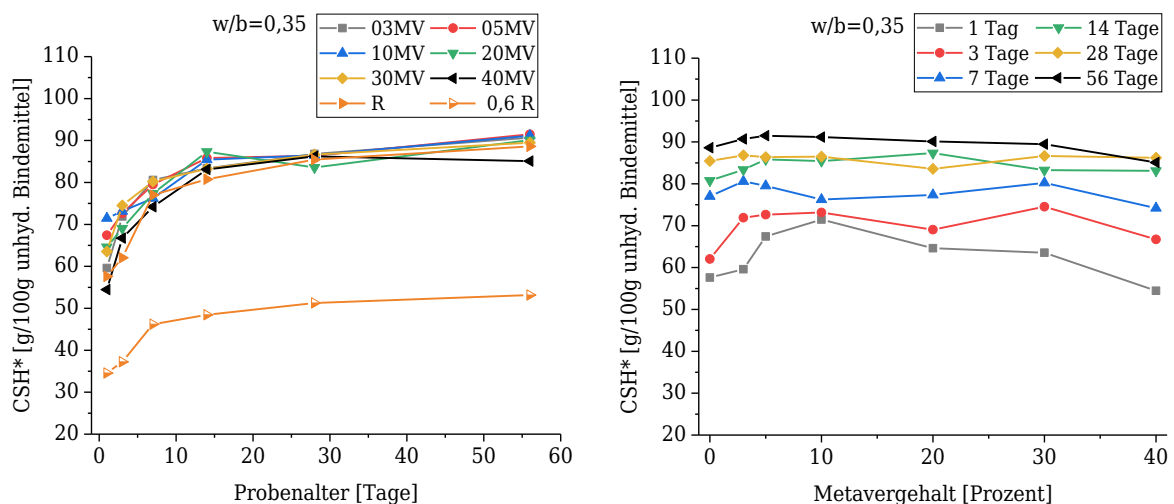


Abbildung 5-17: Entwicklung des Anteils an CSH* Phasen bei verschiedenen Metakaolingehalten in Abhängigkeit des Probenalters

Der Hydratationsprozess verläuft bei den mit Metakaolin modifizierten Leimen zwischen sieben und 56 Tagen zwar verlangsamt, jedoch zeigt die Auswertung eine Phasenbildung, welche sich als noch nicht abgeschlossen darstellt.

5.4.5 Zwischenfazit

Es konnte aufgezeigt werden, dass die hier betrachtete und vereinfachte Phasenausbildung eines zementgebundenen Systems in dem untersuchten Rahmen selbst durch inerte Zusätze verbessert werden kann. Diese Zwischenergebnisse der thermischen Analyse liefern Informationen über die quantitative Phasenzusammensetzung in der gewählten Aufteilung von CSH* und Calciumhydroxid.

Nachfolgend wird durch die schematische Darstellung des Zementsteins in einem Porenmodell eine Prognosemöglichkeit von Materialkennwerten geschaffen. Dies gilt für zusatzstoffmodifizierte Systeme mit Komponenten jedweder Reaktivität. Dafür wird in einem nächsten Schritt dargestellt, inwieweit das kumulierte Porenvolumen im Zementstein von den SCMs dieses Versuchsprogramms beeinflusst wurde.

5.5 Porenvolumen

Das Porenvolumen kann unabhängig von der Art des Materials und der Porengrößenverteilung hilfreich sein, Aussagen über wichtige Stoffkenngrößen wie Festigkeit, Permeabilität oder Dauerhaftigkeit treffen zu können. Um das Porenvolumen einer Leimprobe aus den Versuchsergebnissen errechnen zu können, sind Weiterentwicklungen des Hydratationsschemas aus Abbildung 5-3 notwendig. Diese werden im Modellierungsansatz des nachfolgenden Kapitels erläutert.

Im Anschluss wird die Anwendung des entwickelten Porenmodells mit Hilfe der Referenzmischungen visualisiert. Abschließend werden die Untersuchungsergebnisse sämtlicher Zusatzstoffe des Versuchsprogramms unter Anwendung des vorgestellten Modells ausgewertet und mit den reinen Zementleimreferenzproben verglichen. Dadurch kann evaluiert werden, inwieweit sich das Porenvolumen durch den Einsatz von Zusatzstoffen und deren Reaktivität verändert.

Das Porenmodell stellt einen Zwischenschritt auf dem Weg zu dem versuchsbasierten Hydratationsmodell dar.

5.5.1 Modellierungsansatz

In Abbildung 5-19 ist die volumetrische Entwicklung des untersuchten Leimsystems in Abhängigkeit des Hydratationsgrads α_t schematisch dargestellt. Entsprechend der bereits unter Kapitel 5.2 erläuterten Normierungsprozedur ergeben sich die Volumenverhältnisse (V_W und V_{100gBM} zum Zeitpunkt $\alpha_t=0$). Sie sind abhängig von den Zusammensetzungen der untersuchten Leimproben. Dabei ergeben sich konkrete Werte zur weiteren Berechnung aus dem Volumen von 100 g Bindemittel, bestehend aus Zement und SCM in variierendem Anteil, und dem jeweils untersuchten Verhältnis von Wasser zu Bindemittel (w/b-Wert).

Im Laufe der Hydratation bilden sich aus dem Bindemittel und dem Wasser Hydratationsprodukte aus, welche in dieser Ausarbeitung zu CSH* Phasen und Calciumhydroxid zusammengefasst sind. Diese Phasen stellen die Feststoffe des Leimsystems dar und beinhalten chemisch gebundenes Wasser, welches während der thermogravimetrischen Messung ausgetrieben wird und im Anschluss durch stöchiometrische Rückrechnung quantifiziert werden kann.

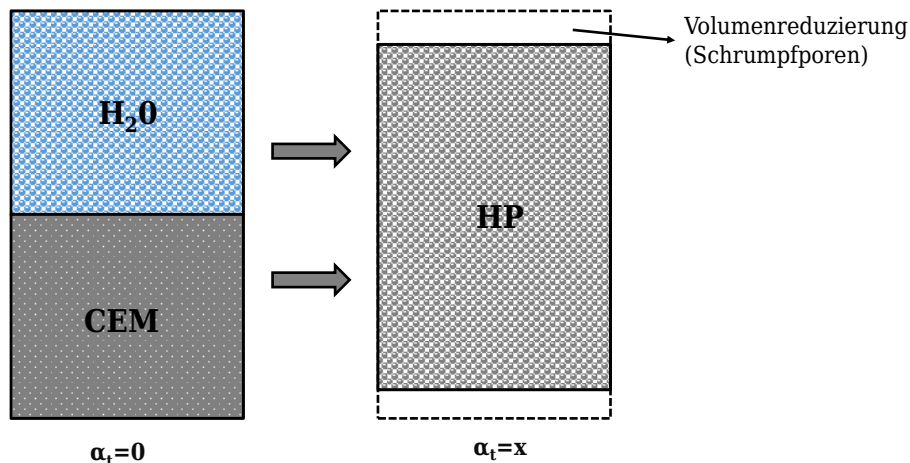


Abbildung 5-18: Schematische Darstellung des chemischen Schwindens [KOENDERS]

Das in den Hydratphasen gebundene Wasser verliert bei seiner chemischen Bindung etwa 25 Prozent seines Volumens [NEVILLE]. Dieser Vorgang wird als chemisches Schwinden bezeichnet und wird dadurch begründet, dass die Hydratationsprodukte im Laufe des Reaktionsprozesses ein kleineres Volumen einnehmen als die Ausgangsstoffe (siehe Abbildung 5-18 und Kapitel 2.1.3). Es entsteht, bei fortschreitendem Hydratationsgrad, der Logik folgend ein erhöhtes Porenvolumen. Diese sich dort bildenden Hohlräume werden als Schrumpfporen bezeichnet [GRÜBL et al.], welche in der Volumenbetrachtung des Porenmodells als V_{SP} dargestellt sind.

Sonstige Poren fassen in der Schematisierung aus Abbildung 5-19 sämtliche geschlossenen Poren des Zementsteins ohne Wasserinhalt zusammen. Diese können beispielsweise ungewollte Lufteinschlüsse (Luftporen), Gelporen oder Kapillarporen sein. Des Weiteren können sich bei dem Einsatz von Zusatzstoffen Poren durch deren Reaktionsmechanismen und einer damit einhergehenden zusätzlichen Volumenminderung bilden. Diese Volumenverminderung aus Sekundärreaktionen, soweit nach Zusatzstoffart vorhanden, wird ebenfalls unter den sonstigen Poren des Modells zusammengefasst.

Abschließend beschreiben die H_2O Poren, volumetrisch bezeichnet als V_{WP} , diejenigen Poren, welche in ihrer Struktur offen sind und Wasser beinhalten. Stoppt man den Hydratationsprozess einer Probe zu einem beliebigen Zeitpunkt $\alpha_t=x$ durch das Lösungsmittel Aceton, dringt dieses in den offenporigen Zementstein ein. Dort befindliches freies Wasser wird durch Aceton ersetzt. Im Anschluss verdunstet das Lösungsmittel und hinterlässt einen weiteren Porenraum, welcher als H_2O Poren skizziert ist.

Tabelle 5-2: Klassifikation von Poren im Zementstein in Anlehnung an NEVILLE

Klassifikation von Poren im Zementstein			
Typ	Bezeichnung im Modell	Durchmesser [μm]	Eigenschaften
Luftporen	$V_{\text{SoP}}, V_{\text{WP}}$	> 10	ungewollte Lufteinschlüsse
Kapillarporen	$V_{\text{SoP}}, V_{\text{WP}}$	$10 - 0,002$	Meso- und Makroporen
Gelporen	$V_{\text{SoP}}, V_{\text{WP}}$	$< 0,002$	Mikroporen
H ₂ O Poren	V_{WP}	Gesamter Porengrößen- bereich	offenporig mit oder ohne Wasser
Sonstige Poren	V_{SoP}		geschlossenporig
Schrumpfporen	V_{SP}		Volumenminderungsporen

Zusammenfassend ergeben diese Bestandteile das gesamte Porenvolumen.

$$V_P = V_{\text{SP}} + V_{\text{SoP}} + V_{\text{WP}} \quad (5-6)$$

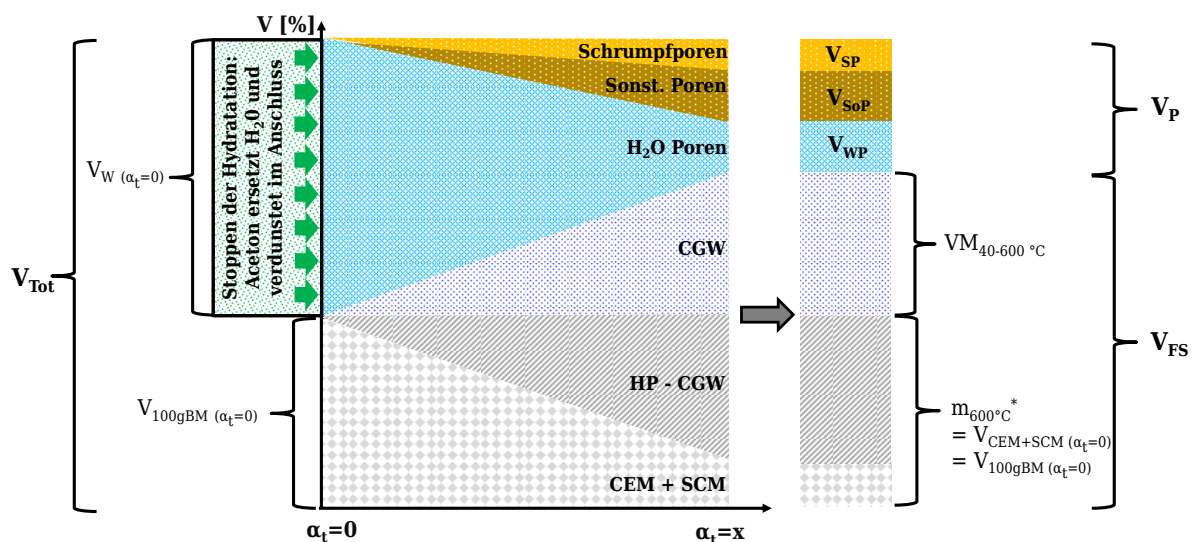


Abbildung 5-19: Modell zur Berechnung des Porenvolumens

$V_W (\alpha_t=0)$:	Volumen des Wassers in der Leimmischung; w/b bezogen auf 100 g Bindemittel
$V_{100 \text{ g BM}} (\alpha_t=0)$:	Volumen von 100 g Bindemittel (Zement + Zusatzstoff)
V_P :	Porenvolumen der Leimprobe zum Zeitpunkt $\alpha_t=x$
V_{SP} :	Porenvolumen der Schrumpfporen zum Zeitpunkt $\alpha_t=x$
V_{SoP} :	Porenvolumen der sonstigen Poren zum Zeitpunkt $\alpha_t=x$
V_{WP} :	Porenvolumen aus durch Aceton entfernten Wasser zum Zeitpunkt $\alpha_t=x$
V_{FS} :	Feststoffvolumen der Leimprobe zum Zeitpunkt $\alpha_t=x$
V_{Tot} :	Leimvolumen Probe zum Zeitpunkt $\alpha_t=0$
VM_{40-600° :	Verlustmasse [%] der TG Kurve einer Probe von 40 °C bis 600 °C
$m_{600^\circ\text{C}}^*$:	Um Aceton bereinigte thermogravimetrisch gemessene Masse [%] bei 600 °C
CGW:	Chemisch gebundenes Wasser
HP:	Hydratationsprodukte
SCM:	Supplementary cementitious materials (Zusatzstoffe)
CEM:	Zement

Das dargestellte Porenmodell wurde vor dem Hintergrund entwickelt, dass eine Zementsteinprobe lediglich aus Feststoffen V_{FS} und Poren V_P besteht. Da zu jedem Untersuchungszeitpunkt $\alpha_t = x$ eine Dichtemessung der Proben mit dem Gaspyknometer durchgeführt wurde, war eine direkte Zuordnung der Dichte zu dem Feststoffanteil der Probe für einen bestimmten Betrachtungszeitpunkt möglich. In Kombination mit den Ergebnissen der thermischen Analysekurven und den zugehörigen Rückschlüssen über die Menge an chemisch gebundenem Wasser kann die Feststoffmenge bestimmt werden. Das Porenvolumen wird dementsprechend wie folgt berechnet.

Nach Abbildung 5-19 ergibt sich folgende Gleichung:

$$V_P = V_{SP} + V_{SoP} + V_{WP} = V_{Tot} - V_{FS} \quad (5-7)$$

Des Weiteren setzt sich in Abbildung 5-19 die Menge an Feststoffen im untersuchten System aus dem chemisch gebundenen Wasser CGW^{39} und der normierten, thermogravimetrisch bestimmten Masse $m_{600^\circ C}^*$ zusammen. Zur Berechnung von $m_{600^\circ C}^*$ wird die bereits erläuterte Gleichung (5-5) herangezogen. Entsprechend der Schematisierung entspricht dies 100 g Bindemittel, welches sich je nach Zusatzstoffdosierung zusammensetzt.

Der mathematische Bezug stellt sich entsprechend wie folgt dar:

$$m_{600^\circ C}^* = \frac{m_{600^\circ C}}{100 - VM_{0-40^\circ C}} \cdot 100 \text{ [M.-%]} = 100 \text{ g unhyd. Bindemittel}$$

Um das Feststoffvolumen zu berechnen, müssen die gemessenen und normierten Massen in das Verhältnis mit der pyknometrisch bestimmten Dichte ρ gesetzt werden.

Zuvor ist es notwendig, die Kenngrößen auf 100 g Bindemittel zu beziehen, welche zusammen mit dem Wasser den Leim bilden, um die hier durchgeführte Verhältnisbetrachtung im Leimsystem zu schaffen. 100 g Bindemittel setzen sich zusammen aus m_{CEM} und m_{SCM} . Der Zeitpunkt der Leimherstellung entspricht dabei $\alpha_t = 0$.

$$\text{Normierung: } \frac{VM_{40-600^\circ C} + m_{600^\circ C}^*}{m_{CEM} + m_{SCM} (\alpha_t = 0)} \left[\frac{\text{g}}{100 \text{ g Bindemittel}} \right] \quad (5-8)$$

Bezieht man im Anschluss die gemessenen Massen auf die Dichte der jeweiligen Leimprobe, ergibt sich Gleichung (5-9) zur Berechnung des Feststoffvolumens. Zur Vereinfachung der Gleichung wurde die bereits erläuterte Tatsache genutzt, dass die Beziehung $m_{600^\circ C}^* = m_{CEM} + m_{SCM}$ gilt.

³⁹ Die Verlustmasse, welche im TGA zwischen 40 und 600 °C gemessen wurde.

$$V_{FS} = \frac{VM_{40-600\text{ }^{\circ}\text{C}} + m_{600\text{ }^{\circ}\text{C}}^*}{m_{CEM} + m_{SCM} (\alpha_t=0)} \cdot \frac{1}{\rho_{FS}} = \frac{1 + \frac{VM_{40-600\text{ }^{\circ}\text{C}}}{m_{600\text{ }^{\circ}\text{C}}^*}}{\rho_{FS}} \left[\frac{\text{cm}^3}{100 \text{ g Bindemittel}} \right] \quad (5-9)$$

ρ_{FS} ist die pyknometrisch gemessene Dichte einer Zementleimprobe mit der Dimension g/cm^3 . Durch die Normalisierung ist die Dimension des Feststoffvolumens $\text{cm}^3/100\text{g Bindemittel}$. Um in der Folge das prozentuale Porenvolumen im Zementstein berechnen zu können, muss das errechnete Feststoffvolumen V_{FS} auf das Leimvolumen V_{Tot} bezogen werden, welches sich aus 100 g Bindemittel und dem zugehörigen Wasseranteil ergibt. Daraus folgt für das Porenvolumen einer Probe:

$$V_P = \frac{V_{Tot} - V_{FS}}{V_{Tot}} [\%] \quad (5-10)$$

Das Leimvolumen der hier untersuchten Proben setzt sich aus den Bestandteilen Zement, Wasser und Zusatzstoff zusammen. Somit ergibt sich für V_{Tot} die Gleichung (5-11).

$$V_{Tot} = V_{CEM} + V_{SCM} + V_W \quad (5-11)$$

$$V_{Tot} = \frac{m_{CEM}}{\rho_{CEM}} + \frac{m_{SCM}}{\rho_{SCM}} + \frac{m_W}{\rho_W} \quad (5-12)$$

Wird ϕ als prozentuale Austauschrate [0 bis 1] von Zement durch einen Zusatzstoff bezeichnet, dann ergibt sich folgender Zusammenhang für die Masse des untersuchten Zusatzstoffes:

$$m_{SCM} = \phi \cdot m_{\text{Bindemittel}} = \phi \cdot (m_{CEM} + m_{SCM}) \quad (5-13)$$

$$m_{SCM} = \phi \cdot \frac{m_{CEM}}{(1-\phi)} \quad (5-14)$$

Die Wassermenge im Leimsystem hängt von dem gewählten Verhältnis von Wasser zu Bindemittel, dem w/b-Wert, ab. Es besteht folgender Zusammenhang:

$$m_W = \frac{w}{b} \cdot m_{\text{Bindemittel}} = \frac{w}{b} \cdot (m_{CEM} + m_{SCM}) \quad (5-15)$$

$$m_W = \frac{w}{b} \cdot (m_{CEM} + \phi \cdot \frac{m_{CEM}}{(1-\phi)}) \quad (5-16)$$

$$m_W = \frac{w}{b} \cdot \frac{m_{CEM}}{(1-\phi)} \quad (5-17)$$

Somit ergibt sich aus (5-12) folgende Gleichung zur Berechnung des Leimvolumens:

$$V_{\text{Tot}} = \frac{m_{\text{CEM}}}{\rho_{\text{CEM}}} + \frac{\phi \cdot m_{\text{CEM}}}{(1-\phi) \cdot \rho_{\text{SCM}}} + \frac{w}{b} \cdot \frac{m_{\text{CEM}}}{(1-\phi) \cdot \rho_w} \left[\frac{\text{cm}^3}{100 \text{ g Bindemittel}} \right] \quad (5-18)$$

Somit kann in Abhängigkeit des Wasserbindemittelwertes und mit ϕ als prozentualer Austauschrate [0 bis 1] von Zement durch einen Zusatzstoff das Leimvolumen bestimmt werden. Dafür werden lediglich die jeweiligen Materialdichten und die zugegebene Zementmasse anteilig von 100 g Bindemittel benötigt.

Die Formel berechnet das Volumen, welches diejenige Leimmenge besitzt, die sich durch den Einsatz von 100 g Bindemittel und einem entsprechenden Wasser zu Bindemittel Verhältnis (w/b) ergibt.

Das Flussdiagramm aus Abbildung 5-20 veranschaulicht den Berechnungsprozess, inklusive dem Verweis auf alle verwendeten mathematischen Gleichungen, des Porenvolumens im Zementstein der zusatzstoffmodifizierten Proben. Dabei wird farblich differenziert dargestellt, welche Daten aus Versuchen generiert werden oder vor der Versuchsreihe als Rahmenbedingungen festzulegen sind.

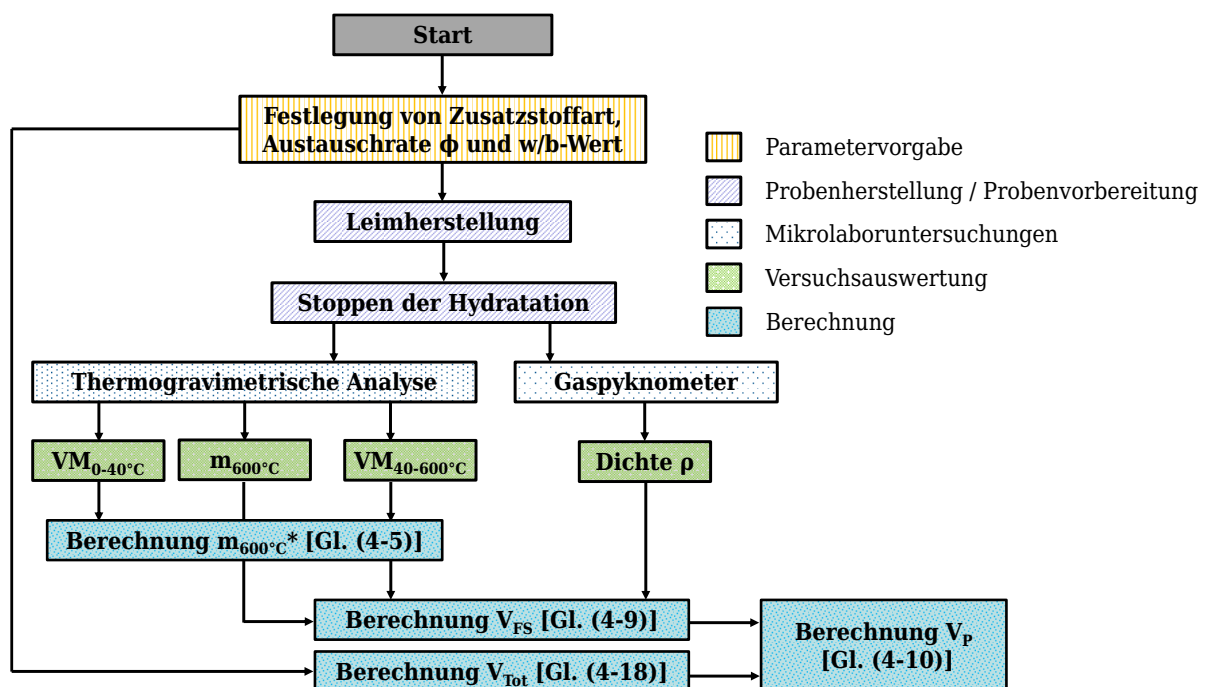


Abbildung 5-20: Flussdiagramm zur Berechnung des Porenvolumens V_P

Selbst zu wählende Parameter sind entscheidend für die Leimzusammensetzung und somit für die Berechnung des Leimvolumens V_{Tot} . Die Austauschrate ϕ beschreibt den Anteil von Zement, der durch einen Zusatzstoff in Massenprozent ersetzt wird und variiert zwischen 0 und 1. Der w/b-Wert ist desgleichen für jede Versuchsreihe neu zu definieren und bestimmt den Wassergehalt im Leim und somit folgerichtig das Leimvolumen V_{Tot} .

Im Labor erfolgt entsprechend den Beschreibungen aus Kapitel 4.2 die Herstellung des Leims. Im Anschluss werden die Proben in Pulver- und Stückchenform vorbereitet und die Hydratation zum gewünschten Betrachtungszeitpunkt mit dem Lösungsmittel Aceton gestoppt. Dies geschieht entsprechend der Ausführungen in Kapitel 4.2.3.

Aus der thermogravimetrischen Analyse können gemäß Kapitel 5.1.2 die Kenngrößen $VM_{0-40^{\circ}\text{C}}$, $VM_{40-600^{\circ}\text{C}}$ und $m_{600^{\circ}\text{C}}$ bestimmt werden. Die Verlustmasse aus dem Temperaturvorlaufprogramm von 0 bis 40 °C wird dem in der Probe befindlichen Aceton zugeordnet und durch den modifizierten Normierungsprozess herausgerechnet. Damit erfolgt die Berechnung der neuen Basiskenngröße $m_{600^{\circ}\text{C}}^*$ aus dem Messwert $m_{600^{\circ}\text{C}}$ (Gleichung (5-5)).

Wird die Verlustmasse zwischen 40 und 600 °C, welche dem chemisch gebundenen Wasser zugeordnet ist, auf die neu bestimmte Basiskenngröße bezogen und in das Verhältnis zu der im Pyknometer bestimmten Dichte gesetzt, berechnet sich nach Gleichung (5-9) das Feststoffvolumen.

Um daraus das gesuchte Porenvolumen zu bestimmen, werden anfänglich festgelegte Parameter zur Berechnung des Leimvolumens herangezogen (Gleichung (5-18)). Abschließend ergibt sich das Porenvolumen durch das Verhältnis von Feststoff zu Leimvolumen nach Gleichung (5-10).

5.5.2 Referenzmischungen

Die Ergebnisauswertung des modellierten Porenvolumens wird zunächst anhand der Referenzmischungen mit den w/b-Werten, welche in diesem Fall w/z-Werte darstellen (Austauschrate $\phi = 0$), von 0,35 und 0,45 durchgeführt (Abbildung 5-21). Es zeigt sich, dass ein erhöhtes w/z-Verhältnis das Porenvolumen unabhängig vom Betrachtungszeitpunkt vergrößert. Jedoch führt die fortschreitende Hydratation zu einer Annäherung des Porenvolumens, welches nach etwa der Hälfte des Betrachtungsspektrums von 56 Tagen konstant bleibt.

Das gerundete Porenvolumen nach 56 Tagen ergibt sich zu 18 Prozent bei der Referenzmischung mit w/z = 0,35, beziehungsweise zu 22 Prozent für das Verhältnis von Wasser zu Zement von 0,45. Die von Zement in chemischer und physikalischer Form maximal bindbare Menge an Wasser beträgt näherungsweise 40 M.-% [HEWLETT]. Je größer der Hydratationsgrad ist, desto geringer ist die Menge an freiem Wasser im Gefüge des Zementsteins [TAYLOR 2010].

Bei einer vollständigen Hydratation hinterlässt nur dasjenige Wasser Kapillarporen, welches den w/z-Wert von 0,40 überschreitet [STARK et al.]. Die Ergebnisse zeigen Momentaufnahmen in verschiedenen Stadien der Hydratation. Zu einem spezifischen Zeitpunkt des Hydratationsverlaufs hinterlässt das freie Wasser, je nach Fortschritt der Austrocknung, Poren im Zementstein. Da das Wasser der hier untersuchten Proben während der thermischen Analyse komplett ausgetrieben wurde, bewirken höhere w/z-Werte größere Porenvolumina.

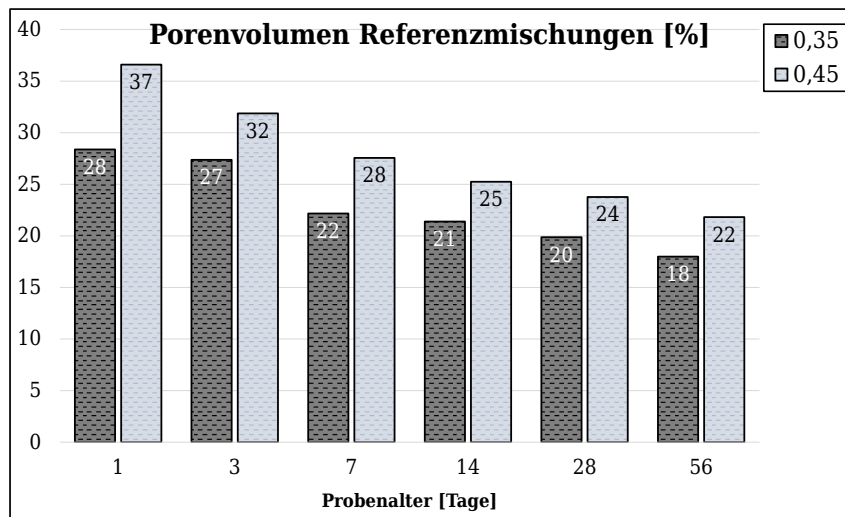


Abbildung 5-21: Porenvolumen der Referenzmischungen in Abhängigkeit des Probenalters

Die Überlegungen von COPELAND et al. zu der Entwicklung des Hydratationsgrades, in Verbindung mit denen von NOTHNAGEL zur Ausbildung der Porenstruktur im Zementstein in Abhängigkeit des w/z-Wertes, ergeben vergleichbare Ergebnisse. So beträgt bei einer ähnlichen Klinkerzusammensetzung, wie in den vorliegenden Versuchen, der ungefähre Hydratationsgrad 80 % nach 56 Tagen, was einem Porenvolumen des Zementsteins von 19,6 Prozent ($w/z = 0,40$) entspricht. Dieser Wert liegt zwischen den berechneten Werten für die in dieser Promotionsarbeit untersuchten w/z-Werte von 0,35 und 0,45. Die dargestellten Überlegungen bestätigen somit bisher durchgeführte Forschungstätigkeiten und lassen die nachfolgend beschriebene Übertragung auf zusatzstoffmodifizierte Systeme zu.

5.5.3 Künstliche Puzzolane

Abbildung 5-22 zeigt die Entwicklung des Porenvolumens nach 56 Tagen bei einer steigenden Dosierung von Flugasche (FA) und den zwei Arten von Silicastaub (S und RW), welche in diesem Versuchsprogramm untersucht wurden. Die unterschiedlichen w/b-Werte sind hierbei als gestapelte Säulen dargestellt, während die jeweilige Dosierung einer Säulengruppe entspricht.

Die Ergebnisse für die Proben mit Flugasche deuten, wie bereits die Phasenausbildung, auf schwache Reaktivitätseigenschaften dieses Zusatzstoffes hin. Das Porenvolumen erhöht sich kontinuierlich mit einem steigenden Flugascheanteil. Bei einer Dosierung von 30 M.-%, was nach DIN EN 206 zulässig ist, wird das Porenvolumen für einen w/b-Wert von 0,45 um 50 % erhöht. Bei dem niedrigeren Verhältnis von Wasser zu Bindemittel (0,35) ist dieser Effekt zwar schwächer ausgeprägt, dennoch zeigen die Ergebnisse bei der maximal untersuchten Dosierung ein um 45 Prozent erhöhtes Porenvolumen.

Für die untersuchte Flugasche können diese Feststellungen einer erhöhten Porenstruktur zweierlei Ursachen haben. Zum einen vermindert sich der Wasseranspruch der Bindemittelmischung durch die kugelige Partikelform. Dadurch ist mehr freies Wasser im zementösen System enthalten, welches durch

Austrocknung Poren hinterlassen kann. Somit ließe sich die verstärkte Ausprägung dieser Beobachtungen bei einem erhöhten w/b-Werte erklären.

Zum anderen führt der reduzierte Zementanteil zu weniger CSH* Phasen, was die Porosität ebenfalls in Relation steigen lässt. Da zuvor kein signifikanter Verbrauch von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ festgestellt werden konnte (Abbildung 5-6), wird dieser Effekt nicht durch eine puzzolanische Sekundärreaktion kompensiert. Die Porenbildung vergrößert sich entsprechend rapide.

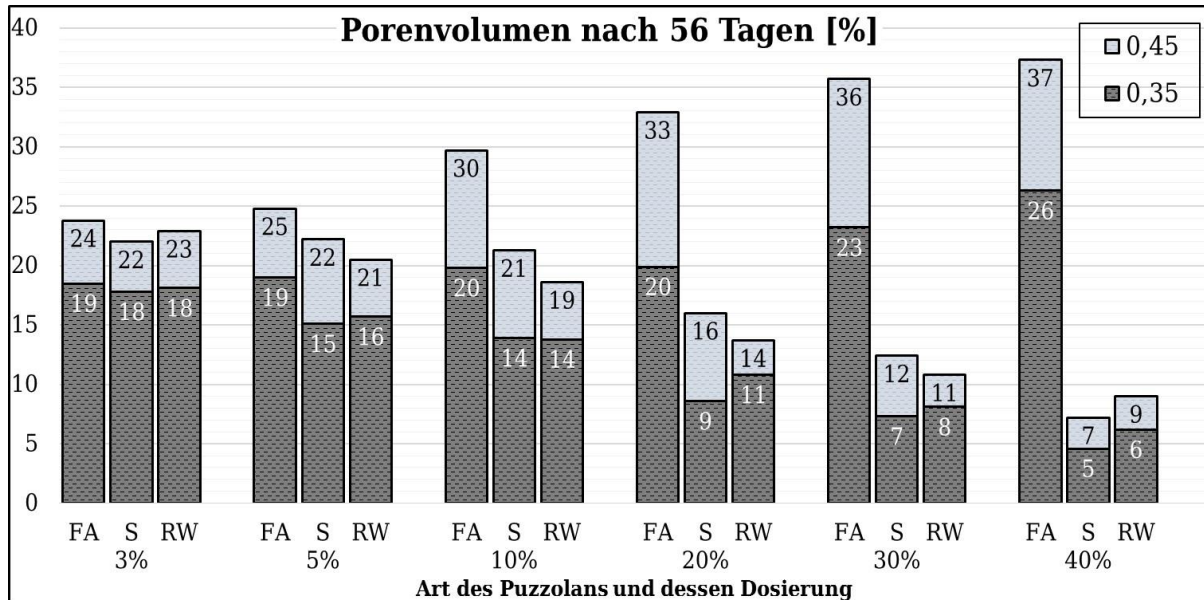


Abbildung 5-22: Entwicklung des Porenvolumens nach 56 Tagen unter Zugabe verschiedenartiger Puzzolane mit variierender Dosierung

Das errechnete Porenvolumen für silicastaubmodifizierte Mischungen weicht deutlich von denen der Referenz beziehungsweise der Flugasche-Proben ab. Für beide w/b-Verhältnisse zeigen sich stark reduzierte Porenvolumina bei einem steigenden Zusatzstoffgehalt. Dies bestätigt die bereits zuvor festgestellte, ausgeprägte puzzolanische Reaktivität und entspricht den Beobachtungen von HEMALATHA und DUAN et al., welche sich allerdings auf Betonmischungen und nicht, auf Zementstein beziehen. Die Veränderungen des Porenvolumens durch die Zugabe von puzzolanischen Zusatzstoffen sind jedoch von Beton auf Zementstein übertragbar. Das Porenvolumen wird überwiegend vom Zementstein bestimmt [GRÜBL et al.].

Hinzu kommen die hohe Feinheit des Materials und der damit verbundene große Wasseranspruch, um die Oberfläche dieser sehr feinen Partikel benetzen zu können. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Anteil an unhydratisierten Partikeln bei steigendem Gehalt von Silicastaub ebenfalls zunimmt, da die Masse des im System befindlichen Wassers im Verhältnis zur spezifischen Oberfläche zu gering wird.

Die sich bildenden Poren sind sehr fein und verhindern den Transport von der Porenlösung zu noch unhydratisierten Partikeln durch kapillare Saugung. Dies hemmt zusätzlich das freie Wasser oder Portlandit daran, zu den unhydratisierten Produkten zu gelangen, um Reaktionsmechanismen starten zu können [HEWLITT].

Dadurch befindet sich ein hoher Anteil an Feststoffen im System, was das beobachtete, geringe Porenvolumen begründet.

Die Auswertung der Phasenentwicklung zeigte bereits, dass Calciumhydroxid verbraucht wird und mit Zement vergleichbare Mengen an CSH* Phasen durch Silicastaub gebildet werden können. Interessant ist, dass beide Silicastaube unterschiedlich auf die verfügbare Wassermenge reagieren. So besitzt Silicastaub S im Vergleich zu RW bei einem w/b-Wert von 0,35 tendenziell ein niedrigeres Porenvolumen, während sich dies bei w/b=0,45 bis zu einer Dosierung von 40 % konträr verhält.

5.5.4 Latent hydraulisches Bindemittel

Die abweichende Dosierung des Hüttensands bis hin zu 95 % liefert eine neue Betrachtungsebene für die Ergebnisauswertung in Abbildung 5-23. Hier scheint sich zwischen 40 und 60 Prozent Hüttensand ein, für die Ausbildung des Porenvolumens, idealer Zusatzstoffgehalt, insbesondere für eine w/b-Wert von 0,35, abzuzeichnen. Zudem ergeben sich deutliche Unterschiede bei der Entwicklung des Porenvolumens für die beiden untersuchten w/b-Werte. Während bei höherem Wassergehalt ein, im Vergleich zur Referenz, leicht erhöhtes Porenvolumen auf einem konstanten Niveau bis etwa 60 Prozent Hüttensandgehalt berechnet wurde, sinkt bei niedrigerem Gehalt an Wasser das Porenvolumen bis zu 40 Prozent Hüttensand konstant ab, um anschließend bei höherer Dosierung rapide anzusteigen.

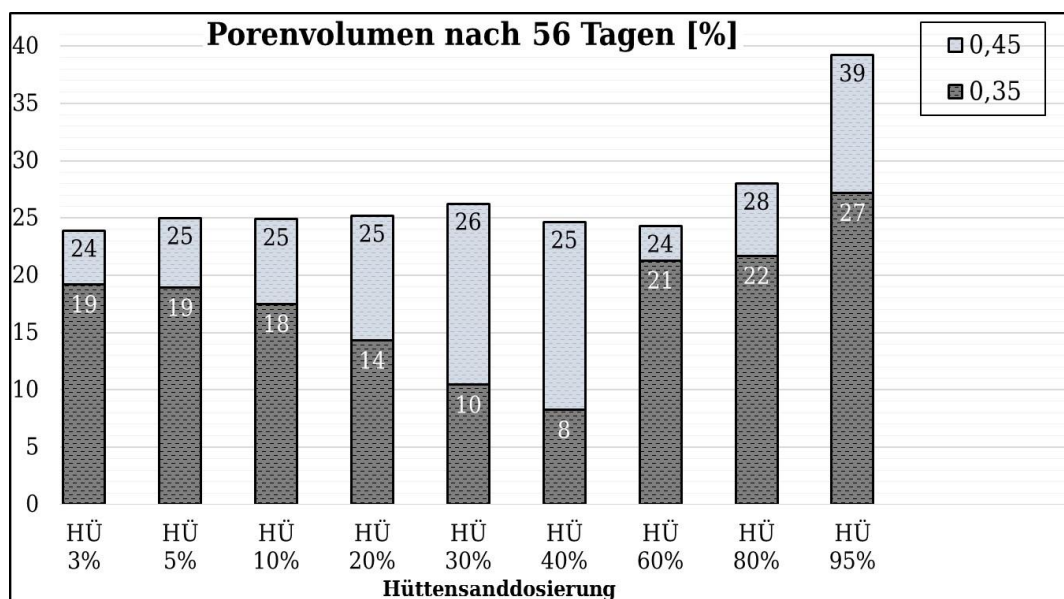


Abbildung 5-23: Entwicklung des Porenvolumens nach 56 Tagen unter Zugabe von Hüttensand mit variierender Dosierung

GAO et al. stellten in ihrer Untersuchung zur Mikrostruktur von hüttensandhaltigen Betonen (w/b-Wert von 0,4) bei vergleichbaren Dosierungen eine ideale Kontaktzone zwischen Gesteinskörnung und Zementsteinmatrix fest. Die Reaktionen des Hüttensandes verstärkten diesen, normalerweise als Schwachstelle identifizierten, Bereich bei etwa 40 Prozent Zusatzstoff am effektivsten. Die Kristallbildung bei diesem Gehalt wurde in der morphologischen Betrachtung am intensivsten wahrgenommen und die ITZ war fast vollständig verschwunden. Das

für 035-L-40HÜ ermittelte minimale Porenvolumen lässt ähnliche Schlussfolgerungen zu.

Bei dem höheren w/b-Wert von 0,45 konnten sich ungefähr 10 Prozent mehr CSH*-Phasen ausbilden. Zudem zeigten die Versuchsergebnisse einen tendenziell höheren Verbrauch an Calciumhydroxid auf. Eine alleinige Gegenüberstellung dieser Werte aus den Kurvenverläufen der thermogravimetrischen Analyse erlaubt jedoch keine Tendenz über die Entwicklung des Porenvolumens festzulegen. Auch in Verbindung mit den Dichtemessungen des Heliumpiknometers kann dies nicht abgeschätzt werden. Lediglich bei Betrachtung des Gesamtsystems nach der in Abbildung 5-19 aufgeführten Schematisierung im Modell zur Porenberechnung wird dieser klare Unterschied der beiden w/b-Werte greifbar.

5.5.5 Inertes Gesteinsmehl und Trass

Die Hinzugabe von Trass verändert das Porenvolumen bis zu einer Dosierung von 30 % nur marginal. Bei einem niedrigen w/b-Wert von 0,35 ist ein geringeres Porenvolumen als bei der Referenzmischung zu verzeichnen. Der direkte Vergleich zu dem inerten Kalksteinmehl zeigt deutlich, wie die fehlende Fähigkeit eines SCMs zur Phasenausbildung dazu führt, dass Poren in das System eingetragen werden. Für die Dauerhaftigkeit des Werkstoffs spielt ebenfalls die Porengrößenverteilung eine entscheidende Rolle, welche hier nicht betrachtet wurde.

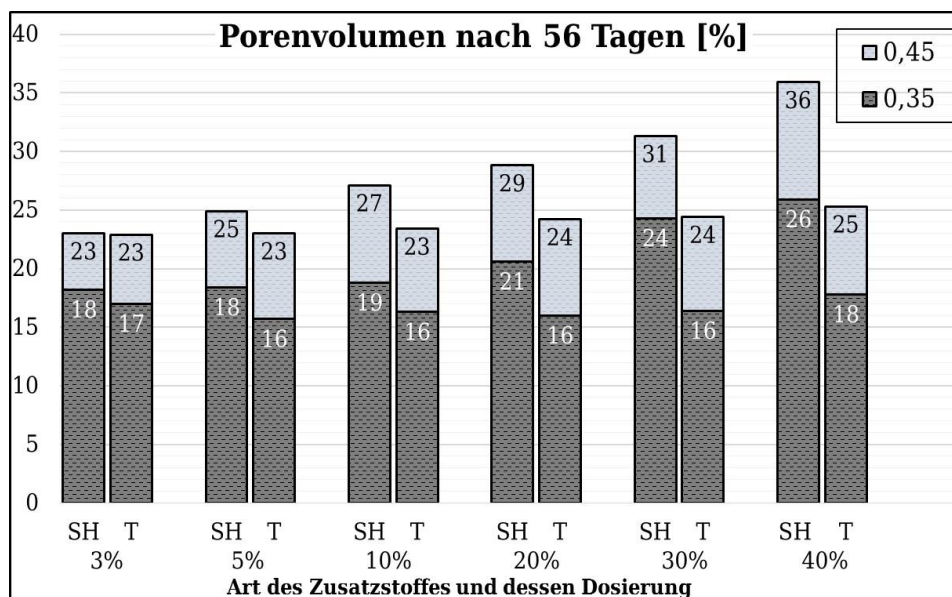


Abbildung 5-24: Entwicklung des Porenvolumens nach 56 Tagen unter Zugabe verschiedenartiger schwach reaktiver Zusatzstoffe mit variierender Dosierung

Die Auswertung der Entwicklung des Porenvolumens in Verbindung mit der Phasenausbildung lässt weiterführende Schlüsse zu. Während bei Kalksteinmehl weniger ausgebildete Phasen dafür verantwortlich sind, dass Poren entstehen können, ist dies bei Trass nicht der Fall. Die chemische Zusammensetzung von Trass (siehe Tabelle 4-6) lässt vermuten, dass sich aus den relativ hohen Anteilen von Al_2O_3 und Fe_2O_3 Calciumaluminatferrithydratphasen ausbilden, welche ebenfalls in den CSH*-Phasen zusammengefasst sind. Dies liegt insbesondere am vergleichsweise niedrigen Gehalt von Branntkalk im hier untersuchten Trass, welcher im Zement in Verbindung mit den Hydraulefaktoren Klinkerphasen bildet

und zur Ausbildung von Calciumsilicathydratphasen führt. Da diese in der vorliegenden Arbeit nach DEFINITION I nicht von den anderen Hydratphasen abgegrenzt werden, bleibt diese Vermutung jedoch unbestätigt und ist nicht Teil dieser Ausarbeitung.

5.5.6 Metakaoline

Die beiden untersuchten Metakaoline Metaver (MV) und Metamax (MM) erfüllen die existierenden Vorgaben von Richtlinien und Normen zu der Einsatzmöglichkeit in Beton auf unterschiedliche Weise. So weichen die Anteile an SiO_2 und Al_2O_3 relativ stark voneinander ab, ergeben jedoch in Summe jeweils über M.-95 %, was es einzuhalten gilt (siehe Tabelle 4-5). Dies wirkt sich ebenfalls auf die stark abweichenden Ergebnisse für das Porenvolumen aus, welche in Abbildung 5-25 dargestellt sind, und spricht für eine diversifizierte Reaktivität.

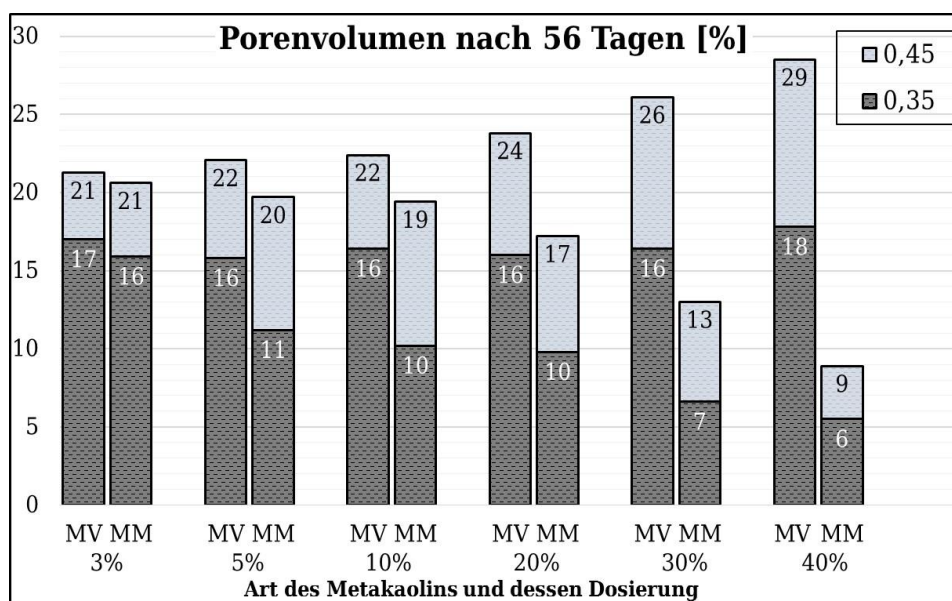


Abbildung 5-25: Entwicklung des Porenvolumens nach 56 Tagen unter Zugabe verschiedenartiger Metakaoline mit variierender Dosierung

Der Unterschied im Porenvolumen ist auf die vermutlich wesentlich stärkere Reaktivität des Metamax im Vergleich zum Metaver zurückzuführen. Die Substitution des Zements durch diesen Zusatzstoff ergab pro Gramm sogar eine stärkere Bildung von CSH* Phasen im Vergleich zur rein zementgebundenen Referenzmischung. Dabei konnte kein höherer Verbrauch von Ca(OH)_2 im Vergleich zu Metaver (Abbildung 5-11) festgestellt werden. Dies lässt eine schwächere puzzolanische Reaktion vermuten und sich anhand des signifikant geringeren Anteils an im Metamax befindlichen Siliciumdioxid wohlbegründen.

Der höhere Anteil an Al_2O_3 lässt darauf schließen, dass sich Aluminathydratphasen ausbilden. Diese nehmen nach STARK und WICHT (2013) eine passive Rolle bei der Festigkeitsbildung ein, da sie vorhandene Poren ausfüllen. Diese Phasenausbildung würde sowohl zu einem verminderten Porenvolumen führen als auch die zuvor festgestellte Mehrmenge an CSH* Phasen im Vergleich zu anderen Mischungen begründen.

In diesem Kapitel wurde aufgezeigt, dass die Versuchsergebnisse eine Prognose über das Porenvolumen im Zementstein möglich erscheinen lassen. Sie haben jedoch nicht den Anspruch, direkte Rückschlüsse in Bezug auf die Dauerhaftigkeit des Werkstoffs Beton zu ziehen. Dafür spielt nicht nur das kumulierte Porenvolumen eine entscheidende Rolle, sondern ebenso die Porengrößenverteilung im Zementstein. Zusätzlich ist es für die Chloridbeständigkeit und die ungewollten sekundären Alkali-Kieselsäure-Reaktionen wichtig zu unterscheiden, welche Phasen sich genau in welchem Volumen ausgebildet haben. Eine Zusammenfassung als CSH* Phasen, wie sie unter DEFINITION I dieser Ausarbeitung festgelegt wurde, ist für diese praxisorientierte Fragestellung nicht ausreichend. Für die hier verfolgte Absicht Zusatzstoffe jedweder Art anhand Ihrer Reaktivität zu beurteilen, ist die Vorgehensweise targetiert.

5.6 Spezifische Oberfläche und Wasseranspruch

Das angedachte Hydratationsmodell soll eine Aussage über die Reaktivität und Effektivität der eingesetzten Zusatzstoffe ermöglichen. Die Veränderung des Porenvolumens durch Zusatzstoffzugabe ist ein erheblicher Teilschritt auf diesem Weg. Interessant ist jedoch zu beurteilen, inwieweit die SCMs selbst reagieren, Füllerwirkung besitzen oder als nicht reagierte aber reaktionsfähige Partikel im System verbleiben. Diese Evaluierung verlangt es, nicht nur die Phasenausbildung an sich zu betrachten, sondern ebenfalls das Systemwasser und dessen Verteilung auf das gesamte Bindemittel. Je nach Reaktionseigenschaft des zementersetzenden Stoffes kann das Wasser lediglich zur Oberflächenbenetzung dienen oder Reaktionsmechanismen in Gang setzen.

Um dies beurteilen und zuordnen zu können, werden Informationen über die spezifische Oberfläche benötigt. Aufgrund der hohen Feinheit einiger Zusatzstoffe war eine lasergranulometrische Analyse nur bedingt zielführend. Die benötigten Informationen sollten durch den Wasseranspruch der Korngemische, bestehend aus Zement und SCM, bestimmt nach Puntke (siehe Kapitel 4.5.2) generiert werden.

Abbildung 5-26 stellt die Versuchsergebnisse graphisch dar. Anhand der Trendlinie lässt sich ein exponentiell ansteigender Wasseranspruch durch den Austausch von Zement durch Silicastaub erkennen. Dies kann durch die etwa 100-fach größere Feinheit von Silicastaubpartikeln im Gegensatz zu Zement erklärt werden.

Die eingefügte Trendlinie zeigt, wie anhand der Funktion $f_{WA}(\phi) = 17,179e^{0,0186\phi}$ die händisch ermittelten Wasseransprüche gut dargestellt werden können. Diese Funktion wird definiert als $f_{WA}(\phi)$ und hilft dem nachfolgend konzipierten Hydratationsmodell (Kapitel 6) bei der Aufteilung des im System befindlichen Wassers. Die Funktion zeigt, inwieweit der immer höher dosierte Zusatzstoff einen Einfluss auf das benötigte Wasser zur Oberflächenbenetzung besitzt. Für jeden untersuchten Zusatzstoff ergibt sich ein differenzierter Funktionsterm $f_{WA}(\phi)$. Dargestellt ist das Ergebnis für Silicastaub (S).

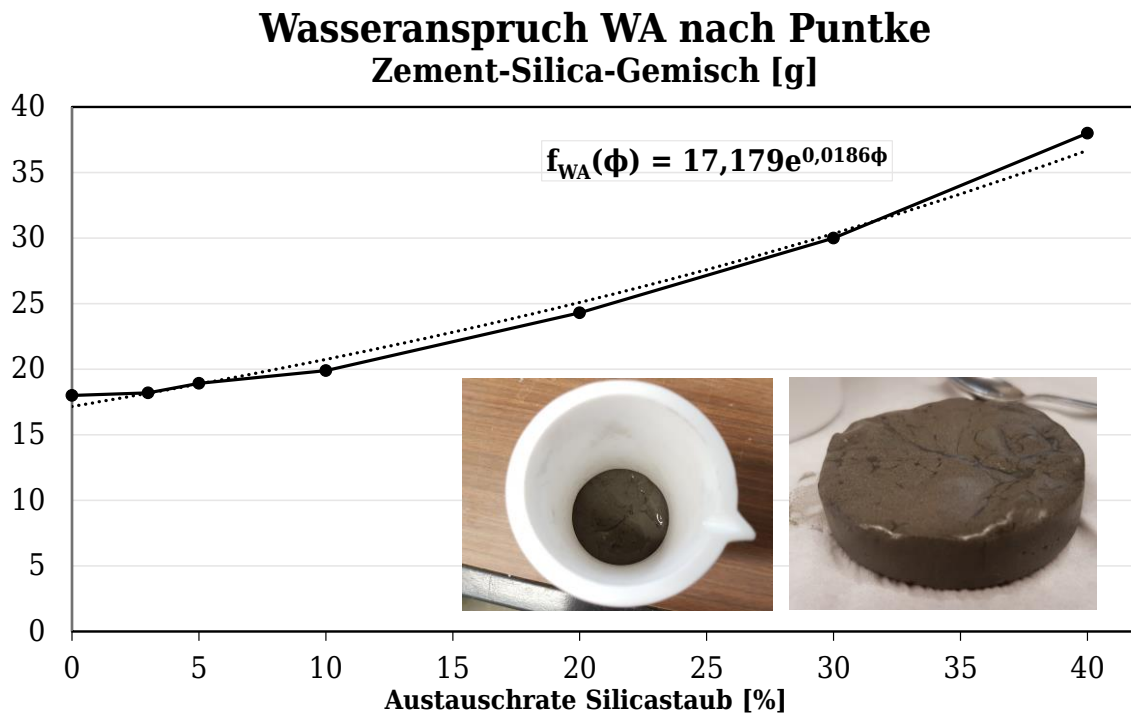


Abbildung 5-26: Veränderung des Wasseranspruchs eines Korngemisches nach Puntke durch den Austausch von Zement mit Silicastaub

Der Versuch nach Puntke berücksichtigt dabei lediglich das Wasser zur Benetzung der Partikeloberflächen beziehungsweise das Füllen eventueller Hohlräume im Korngemisch. Ob ein Zusatzstoff bedingt durch seine Reaktivität in der Lage ist Wasser zu binden, bleibt hier zunächst unberücksichtigt. Für die weiterführenden Betrachtungen ist dies jedoch zu beachten.

5.7 Chemische Zusammensetzung und Kristallstruktur

Für die Validierung des versuchsbasierten Hydratationsmodells (siehe Kapitel 7) wurden die Ergebnisse der XRD-Analyse herangezogen. Sie dienen einerseits zur Bestimmung des Hydratationsgrades und andererseits zur Beurteilung der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Ausbildung. Der Hydratationsgrad kann hierbei anhand der noch im System befindlichen nicht reagierten Klinkerphasen abgeschätzt werden.

Da Portlandit eine kristalline Struktur besitzt, ist dessen Bestimmung gut für eine XRD-Analyse geeignet. Im Vergleich zum Ausgangsstoff Zement kann zudem abgeschätzt werden, in welchem Umfang die Klinkerphasen im Laufe der Reaktion verbraucht wurden. Eine Rückrechnung auf Basis von Volumen- und Massenkonzanz kann auf anderem Weg die Phasenausbildung der Mischungen bestimmen und somit der Validierung dienen.

Zudem waren einige Parameter der Auswertung dieser XRD-Analyse notwendig, um in vergleichbaren thermodynamischen Modellen zur Phasenausbildung als Eingabeparameter zu fungieren. Die erzielten Daten der mineralogischen Zusammensetzung waren dementsprechend nicht für die Bildung des versuchsbasierten Hydratationsmodells notwendig, dienen jedoch im Nachhinein der Validierung des gewählten Lösungswegs.

Abbildung 5-27 zeigt die Kristallstruktur und die mit der Software Topas bestimmte quantitative Phasenzusammensetzung des verwendeten Zements. Anhand dieser Ergebnisse kann die Menge an Klinkerphasen abgeschätzt und beurteilt werden, wie sich diese im Laufe der Reaktionsprozesse anteilmäßig verändern. Dadurch ergibt sich eine Möglichkeit, den Hydratationsgrad des Zements zu bestimmen (siehe Kapitel 7.1.3). Um die Werte allerdings mit den Auswertungen der thermischen Analysen vergleichen zu können, muss beachtet werden, dass die Ergebnisse der XRD-Analyse ebenfalls auf 100 g Bindemittel zu normieren sind [LOTHENBACH et al., SNELLINGS et al.].

Zudem wurde sich einer im wissenschaftlichen Bereich der Zementchemie gängigen Methode bedient, um amorphe Anteile im System zu identifizieren und zu quantifizieren [LOTHENBACH et al., SNELLINGS et al.]. So wurden sämtliche Proben mit zehn Prozent Korund versetzt. Da dieser Stoff jedoch eigentlich kein Bestandteil der untersuchten Zementleimprobe ist und somit eine Ergebnisverzerrung vorliegt, muss eine bereinigende Umrechnung der erzielten Werte erfolgen.

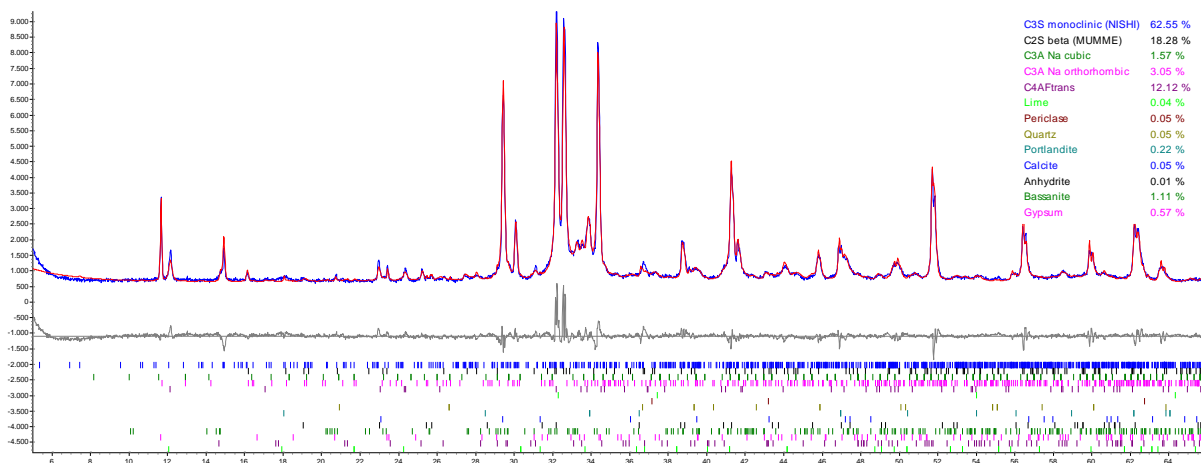


Abbildung 5-27: Darstellung einer XRD-Analyse des verwendeten Zements

Durch Röntgenbeugung untersucht worden sind sämtliche Ausgangsstoffe des Versuchsprogramms (vergleiche Kapitel 4) sowie die Resultate nach 56 Tagen Reaktionsverlauf von Zement und SCM für die hier festgelegten Zusatzstoffarten und die gewählten Dosierungen. Diese Vorgehensweise gab Aufschluss darüber, welche Phasen ursprünglich in das System gegeben wurden und wie sich deren Kristallstruktur während des Hydratationsprozesses verändert hat. Das Vorgehen zur Normierung der Ergebnisse sowie deren Umrechnung erfolgt an entsprechender Stelle in Kapitel 7 über die Validierung.

6 Ergebnisevaluation und Hydratationsmodell

6.1 Referenzmischungen

6.1.1 Berechnung der Phasenaufteilung

Entsprechend bereits zuvor erläuterter Aussagen in Kapitel 5.5 zur Modellierung des Porenvolumens nimmt das in den Hydratphasen gebundene Wasser bei seiner chemischen Bindung um circa 25 Prozent an Volumen ab [NEVILLE, TAYLOR]. Dieser Vorgang des chemischen Schwindens lässt somit zu, dass sich die Kenngröße V_{SP} unter der Voraussetzung quantifizieren lässt, dass sich das Volumen der Hydratationsprodukte V_{HP} im Leimsystem bestimmen lässt. Durch die bereits existierenden fundierten Kenntnisse, konnten abgeschlossene Forschungsarbeiten hinreichend belegen, dass die Hydratationsprodukte im Laufe des Reaktionsprozesses ein kleineres Volumen einnehmen als die Ausgangsstoffe (siehe Abbildung 5-18).

Somit ergibt sich folgender Bezug:

$$V_{SP} = 0,25 \cdot V_{HY} \quad (6-1)$$

V_{HY} : Volumen des hydratisierten Zements zum Zeitpunkt $\alpha_t = x$

Für die weiterführenden Überlegungen zur Bestimmung des hydratisierten und dadurch auch des unhydratisierten Anteils an Bindemittel im System, wird die Schematisierung des Hydratationsverlaufs zur Bestimmung des Porenvolumens aus Abbildung 5-19 benötigt.

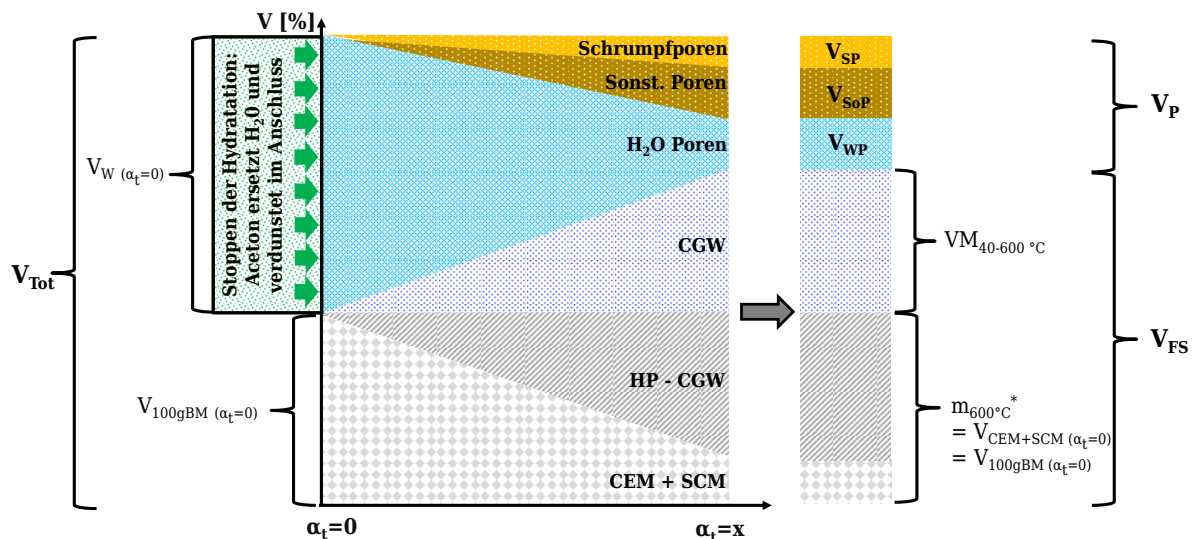


Abbildung 6-1: Modell zur Berechnung des Porenvolumens aus Abbildung 5-19

Für das angestrebte versuchsbasierte Hydratationsmodell sind weitere Materialkenngrößen von Bedeutung, deren Bestimmung durch die simplifizierte Aufteilung in CSH* Phasen und $Ca(OH)_2$ ermöglicht wird. So kann anhand des Anteils an unhydratisiertem Bindemittel im Leimsystem der Hydrationsgrad des Zements errechnet werden. Mit Hilfe dieser betontechnologischen Hilfsgröße können durch die Verwendung bereits existierender wissenschaftlicher Modelle Prognosen über verschiedenartige Materialkennwerte getroffen werden.

Wurde das Porenvolumen V_P wie unter Kapitel 5.5.1 beschrieben berechnet, ergibt sich je nach Leimzusammensetzung ein V_{Tot} entsprechend der Gleichung (5-18). In der Folge kann das Feststoffvolumen V_{FS} durch Umformung der Gleichung (5-7) berechnet werden.

$$V_{FS} = V_{Tot} - V_P \quad (6-2)$$

Entsprechend obiger Abbildung 6-1 ergibt sich nachfolgender rechnerischer Zusammenhang (6-3). Das Feststoffvolumen besteht aus den Hydratationsprodukten und den zum Betrachtungszeitpunkt nicht hydratisierten Anteilen.

$$V_{FS} = V_{Tot} - V_P = HP_{\alpha t=x} + (CEM+SCM)_{\alpha t=x} \quad (6-3)$$

Zunächst werden die Leimzusammensetzungen der Referenzmischungen ohne beigefügte Zusatzstoffe betrachtet. Somit werden die SCMs mit einem Wert von 0 angesetzt und das System besteht lediglich aus Wasser und Zement. Setzt man voraus, dass sich in den Hydratationsprodukten gebundenes Wasser befindet, kann volumetrisch das freie Wasser im System bestimmt werden.

Grundlage für diese Schlussfolgerung ist die bereits erläuterte Simplifizierung, dass Hydratationsprodukte unabhängig des Hydratationszeitpunktes lediglich aus Ca(OH)_2 und CSH* Phasen bestehen. Damit ergibt sich folgende weiterentwickelte Schematisierung für das versuchsbasierte Hydratationsmodell in Abbildung 6-2:

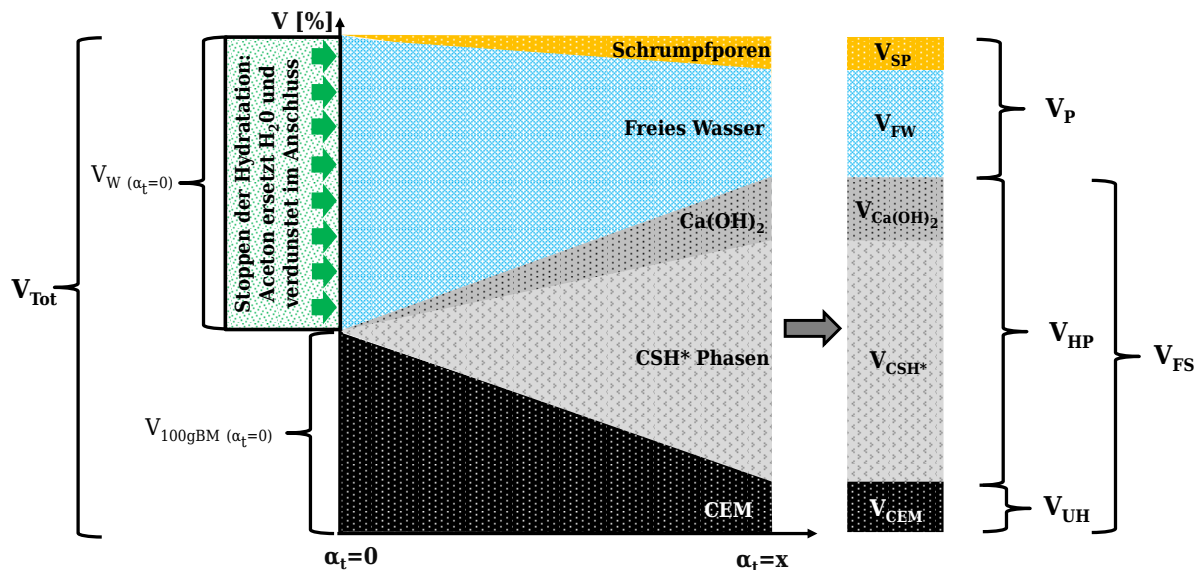


Abbildung 6-2: Versuchsbasiertes Hydratationsmodell für die Referenzmischungen

$V_W (\alpha_t=0)$:	Volumen des Wassers in der Leimmischung; w/b bezogen auf 100 g Bindemittel
$V_{100 \text{ g BM}} (\alpha_t=0)$:	Volumen von 100 g Bindemittel (Zement)
V_{Tot} :	Leimvolumen Probe zum Zeitpunkt $\alpha_t=0$
V_{SP} :	Porenvolumen der Schrumpfporen zum Zeitpunkt $\alpha_t=x$
V_{CEM} :	Volumen des unhydratisierten Zements zum Zeitpunkt $\alpha_t=x$
$V_{\text{Ca(OH)}_2}$:	Volumen von Calciumhydroxid zum Zeitpunkt $\alpha_t=x$
V_{CSH^*} :	Volumen von CSH* Phasen zum Zeitpunkt $\alpha_t=x$
V_{FW} :	Porenvolumen aus freiem Wasser zum Zeitpunkt $\alpha_t=x$
V_P :	Gesamtporenvolumen der Leimprobe zum Zeitpunkt $\alpha_t=x$
V_{HP} :	Volumen der Hydratationsprodukte der Leimprobe zum Zeitpunkt $\alpha_t=x$
V_{UH} :	Volumen des unhydratisierten Bindemittels der Probe zum Zeitpunkt $\alpha_t=0$
V_{FS} :	Feststoffvolumen der Leimprobe zum Zeitpunkt $\alpha_t=x$

Um den Hydratationsgrad bestimmen zu können, ist der Anteil an unhydratisiertem Bindemittelvolumen V_{UH} zu berechnen. Dies entspricht im Referenzsystem ohne Zusatzstoffe dem nicht hydratisierten Zement zum Betrachtungszeitpunkt. Wird dieser unhydratisierte Teil auf die Zementmenge zum Zeitpunkt $\alpha_t=0$ bezogen, erhält man den gesuchten betontechnischen Kennwert.

Gesucht sind die unhydratisierten Volumina V_{UH} in dem Zementleimsystem, das sich aus 100 g Bindemittel und dem entsprechenden w/b-Wert ergibt. Folgende mathematische Beziehungen verdeutlichen die Vorgehensweise der Berechnung:

$$V_{\text{FS}} = V_{\text{HP}} + V_{\text{UH}} \quad (6-4)$$

$$V_{\text{UH}} = V_{\text{Tot}} - V_P - V_{\text{HP}} \quad (6-5)$$

$$V_{UH} = V_{Tot} - V_P - V_{Ca(OH)_2} - V_{CSH^*} \quad (6-6)$$

aus V_{Tot} für Leim aus 100 g Bindemittel

$$V_{Tot} = \frac{m_{CEM}}{\rho_{CEM}} + \frac{\phi \cdot m_{CEM}}{(1-\phi) \cdot \rho_{SCM}} + \frac{w}{b} \cdot \frac{m_{CEM}}{(1-\phi) \cdot \rho_W} \quad (6-7)$$

wird mit einer Austauschrate von $\phi = 0$ für die Referenzmischung

$$V_{Tot} = \frac{m_{CEM}}{\rho_{CEM}} + \frac{w}{b} \cdot \frac{m_{CEM}}{\rho_W} \quad (6-8)$$

Berechnet man mit Hilfe der gemessenen und ausgewerteten Versuchsdaten das Feststoffvolumen V_{FS} mit der bereits bekannten Gleichung (5-9), dann kann im Anschluss das Porenvolumen V_P bestimmt werden.

$$V_{FS} = \frac{1 + \frac{VM_{40-600} \text{ °C}}{m_{600} \text{ °C}^*}}{\rho_{FS}} \quad (6-9)$$

Die Gehalte an $Ca(OH)_2$ und CSH^* Phasen sind mit Hilfe einer thermogravimetrischen Analyse bestimmt worden. Sie werden stöchiometrisch nach den Gleichungen (4-7) und (5-4) berechnet und in g/100g Bindemittel beziehungsweise in Massenprozent dimensioniert.

$$Ca(OH)_2(\text{Gehalt}) = (Masse_{T1} - Masse_{T2}) \cdot \frac{m_{mol} Ca(OH)_2}{m_{mol} H_2O} \cdot 100 \% \quad (6-10)$$

$$CSH^*(\text{Gehalt}) = [VM_{40-600} \cdot \frac{m_{mol} C_{1,5}SH_2}{2 \cdot m_{mol} H_2O} - (Masse_{T1} - Masse_{T2}) \cdot \frac{m_{mol} Ca(OH)_2}{m_{mol} H_2O}] \cdot 100 \% \quad (6-11)$$

Um das Volumen der Hydratationsprodukte V_{HP} im Zementstein quantifizieren zu können, werden Werte für die Dichten $\rho_{Ca(OH)_2}$ und ρ_{CSH^*} benötigt. So lässt sich nach folgenden Gleichungen (6-12) und (6-13) das Phasenvolumen der beiden Kenngrößen in einem Leim ermitteln, der sich aus 100 g Bindemittel und entsprechender Wasserzugabe ergibt.

$$V_{CSH^*} = \frac{CSH^*(\text{Gehalt})}{\rho_{CSH^*}} \left[\frac{\text{cm}^3}{100 \text{ g Bindemittel}} \right] \quad (6-12)$$

$$V_{Ca(OH)_2} = \frac{Ca(OH)_2(\text{Gehalt})}{\rho_{Ca(OH)_2}} \left[\frac{\text{cm}^3}{100 \text{ g Bindemittel}} \right] \quad (6-13)$$

Bei der Dichte von Calciumhydroxid handelt es sich um einen in der Fachliteratur eindeutig bezifferten Materialkennwert. Sowohl LOTHENBACH et al. als auch

STARK et al. benennen eine Dichte von $\rho_{\text{Ca(OH)}_2} = 2,24 \text{ g/cm}^3$. Dies entspricht ebenfalls Herstellerangaben von reinem Calciumhydroxid.⁴⁰

Dahingegen gibt es keine eindeutig zutreffende Aussage über ρ_{CSH^*} . Dies liegt folgerichtig zum einen daran, dass es sich um eine fiktive und nur für diese Ausarbeitung definierte Zusammenfassung von Hydratphasen handelt. Zum anderen kommen kristalline CSH-Phasen als natürliche Minerale relativ selten vor, so dass eine direkte Zuordnung einer Dichte nicht möglich ist [GARBEV].

Jedoch ist die Bedeutung von CSH in Gel- oder Kristallform als Industriemineral der Baustoffentwicklung extrem hoch und kommt in mehr als 40 überwiegend kristallinen Verbindungen vor [GARBEV]. So beinhaltet der Begriff der Calcium-Silikat-Hydrate keine Informationen über die chemische Zusammensetzung, weshalb in der Zementchemie auch oft nur das molare Verhältnis von CaO zu SiO₂ zur Beschreibung der Phasen angegeben wird [MARBUN]. Darüber hinaus variiert die Dichte von Calciumsilikatverbindungen naturgemäß sehr stark, wenn sich Veränderungen des Wassergehalts in den CSH-Phasen einstellen [TAYLOR]. Dass der Anteil an gebundenem Phasenwasser wiederum nicht alleine der chemischen Interaktion der Reaktionspartner unterworfen ist, sondern auch von den Trocknungsbedingungen des Zementsteins abhängig ist [STARK et al.], verhindert zusätzlich einen allgemein gültigen Kennwert für ρ_{CSH^*} festzulegen.

Die Angaben in der Literatur sind zumeist eher mögliche Bereiche als konkrete Werte, in welchen sich die Dichte von CSH-Phasen befinden kann. Nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die gesichteten Größen:

Tabelle 6-1: Kennwerte aus der Literatur für die Dichte von CSH-Phasen

Übersicht von CSH Dichtewerten der Literatur		
Nummer	Quelle	Dichte [g/cm ³]
1	GARBEV	2,22 bis 3,03
2	LOTHENBACH	2,1
3	STARK et al.	2,3 bis 2,6
4	TAYLOR	1,85 bis 2,7
5	THOMAS J.J. et al (2012)	2,73

Die angegebenen Spannweiten sowie die Tatsache, dass die hier betrachteten CSH* Phasen gar noch zusätzliche Hydratphasen beinhalten (siehe DEFINITION I), führten zu einer gemittelten Annahme für die Dichte der CSH* Phasen. Modelle wie das entwickelte versuchsbasierte Hydratationsmodell heben bestimmte Eigenschaften hervor und lassen andere weg. Intendierter Verwendungszweck dieses Modells ist einen Überblick über die Phasenausbildung zu gewinnen und somit die Reaktivität beurteilen zu können. Zielführend erscheint somit einen an der Fachliteratur orientierten durchschnittlichen Wert von $\rho_{\text{CSH}^*} = 2,35 \text{ g/cm}^3$ zu definieren und für die Berechnungen zu verwenden.

⁴⁰ Vgl. Sicherheitsdatenblatt der Firma MERCK

Somit ergibt sich aus Gleichung (6-6) folgender Bezug für das Volumen des unhydratisierten Bindemittels:

$$V_{UH} = V_{Tot} - V_P - \frac{Ca(OH)_2(\text{Gehalt})}{\rho_{Ca(OH)_2}} - \frac{CSH^*(\text{Gehalt})}{\rho_{CSH^*}} \left[\frac{\text{cm}^3}{100 \text{ g Bindemittel}} \right] \quad (6-14)$$

V_{UH} beschreibt die Volumenmenge unhydratisierten Zements, welche aus 100 g Bindemittel unhydratisiert im System verbleiben. Um diesen Kennwert als prozentualen Anteil (0 bis 1) im Leimvolumen zu bestimmen, muss die Gleichung sich auf das Gesamtvolumen beziehen, welches aus den besagten 100 Gramm Bindemittel und dem entsprechenden Wasseranteil des w/b-Verhältnisses zu errechnen ist. Daraus folgt die finale Gleichung für das unhydratisierte Bindemittelvolumen V_{UH} .

$$\frac{V_{UH}}{V_{Tot}} = 1 - \frac{V_{Tot} - V_{FS}}{V_{Tot}} - \frac{Ca(OH)_2(\text{Gehalt})}{\rho_{Ca(OH)_2}} \cdot \frac{1}{V_{Tot}} - \frac{CSH^*(\text{Gehalt})}{\rho_{CSH^*}} \cdot \frac{1}{V_{Tot}} [\%] \quad (6-15)$$

6.1.2 Bestimmung des Hydratationsgrades

Als Hydratationsgrad bezeichnet man im Allgemeinen den Stand der Hydratation zu einem bestimmten Zeitpunkt t ($\alpha_t = x$). Er gibt an, welche Zementmenge, bezogen auf den ursprünglichen Zementgehalt der Mischung, bereits reagiert hat. Da der genaue experimentelle Nachweis sowohl von unhydratisiertem Zement als auch von der Menge an gebildeten Reaktionsprodukten in einer Probe aufwändig ist, wird der Hydratationsgrad gewöhnlich über Ersatzwerte ermittelt, welche nach ADAM folgende Größen sein können:

Festigkeitsentwicklung: $\alpha = \frac{f_t}{f_\infty} \quad (6-16)$

Wärmefreisetzung: $\alpha = \frac{Q_t}{Q_\infty} \quad (6-17)$

Menge des chemisch gebundenen Wassers: $\alpha = \frac{w_{\text{chem.}, t}}{w_{\text{max. chem.}}} \quad (6-18)$

Menge des gebildeten Calciumhydroxids: $\alpha = \frac{n_{Ca(OH)_2, t}}{n_{Ca(OH)_2, \infty}} \quad (6-19)$

Schwindverformung: $\alpha = \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_\infty} \quad (6-20)$

Der Hydratationsgrad in dieser Ausarbeitung besagt, in welchem Verhältnis der im Hydratationsmodell bestimmte hydratisierte Anteil an Zement zu dem ursprünglich im System befindlichen Zementvolumen steht. Dies ist jeweils nur zu einem bestimmten Betrachtungszeitpunkt $\alpha_t = x$ möglich (siehe Tabelle 4-9), für welchen Versuchsdaten erhoben wurden und für den eine Auswertung vorliegt. Der hydratisierte Anteil an Bindemittel folgt aus dem noch im System befindlichen nicht reagierten Zement. Die Berechnungsgleichung stellt sich in Form von:

$$V_{HY \alpha_t=x} = V_{CEM \alpha_t=0} - V_{UH \alpha_t=x} [\%] \quad (6-21)$$

Somit ergibt sich nachfolgende Darstellung für den Hydratationsgrad α_t :

$$\alpha_t = \frac{V_{HY \alpha_t=x}}{V_{CEM \alpha_t=0}} [\%] \quad (6-22)$$

Die graphische Auswertung in Abbildung 6-3 zeigt wie sich der berechnete Hydratationsgrad über das Betrachtungsspektrum von 56 Tagen entwickelt. Falls sich zu wenig Wasser für eine vollständige Hydratation im System befindet ($w/b=0,35$), dann ergibt sich ein berechneter Hydratationsgrad von circa 75 Prozent zum Abschluss des Auswertungszeitraums. Ein w/b -Wert von 0,45 sorgte für einen Hydratationsgrad von etwa 85 Prozent nach 56 Tagen.

Für die beiden untersuchten w/b -Werte liegen die Ergebnisse in Bereichen, welche in den Ausarbeitungen von ADAM, COPELAND, GRÜBL et al., HEWLETT, STARK et al. und VAN BRUEGEL ebenfalls benannt sind. Die entwickelte Vorgehensweise bei der Modellierung und Auswertung wird somit bestätigt durch weitere anerkannte wissenschaftliche Forschungsarbeiten.

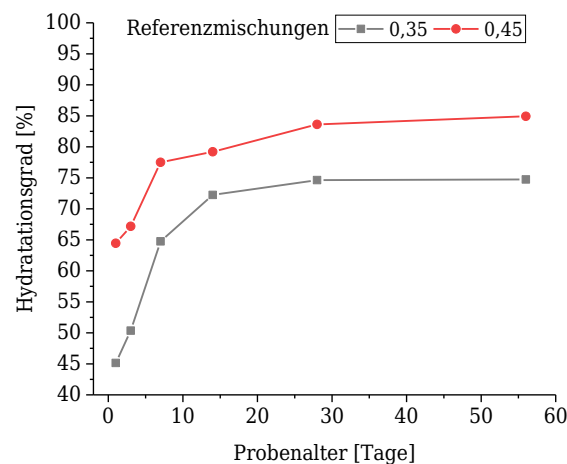


Abbildung 6-3: Veränderung des Hydratationsgrades der Referenzmischungen in Abhängigkeit des Probenalters

6.1.3 Ergebnisübersicht

In diesem Kapitel werden sämtliche Erkenntnisse des versuchsbasierten Hydratationsmodells tabellarisch zusammengetragen (Tabelle 6-2) und graphisch ausgewertet (Abbildung 6-4 und Abbildung 6-5).

Tabelle 6-2: Ergebnisübersicht der volumetrischen Phasenverteilung im Zementstein

Prozentuale volumetrische Phasenverteilung im Zementstein														
Probenalter w/b-Wert	0 Tage		1 Tag		3 Tage		7 Tage		14 Tage		28 Tage		56 Tage	
	0,35	0,45	0,35	0,45	0,35	0,45	0,35	0,45	0,35	0,45	0,35	0,45	0,35	0,45
Phasentyp														
VCEM	48	41,7	26,3	14,8	23,8	13,7	16,9	9,4	13,3	8,7	12,2	6,8	12,1	6,3
VFW	52	58,3	23	29,9	21,3	24,9	14,4	19,5	12,7	17,0	10,9	15,1	9,0	13,0
VSP			5,4	6,7	6,0	7,0	7,8	8,1	8,7	8,3	9,0	8,7	9,1	8,9
VCSH*			36,5	39,8	39,3	43,5	48,7	50,6	51,1	53,3	53,8	56,5	55,3	58,9
VCa(OH)2			8,9	8,8	9,6	10,9	12,2	12,5	14,2	12,8	14,2	12,9	14,5	13,0
Summe	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Die Ergebnisse zeigen, dass sich bei einem höheren w/z-Wert mehr CSH* Phasen ausbilden können und im Gegenzug weniger Calciumhydroxid gebildet wird, was auf den geringeren volumetrischen Zementanteil zurückzuführen ist. Durch den erhöhten Wasseranteil im Leimsystem können sich hingegen die definierten zusammenfassenden CSH* Phasen effektiv bilden, und es entsteht ein größeres Porenvolumen. Der Zement hat die Möglichkeit mit mehr Wasser zu reagieren, was zu einem deutlich geringeren Volumen von unhydratisiertem Zement führt.

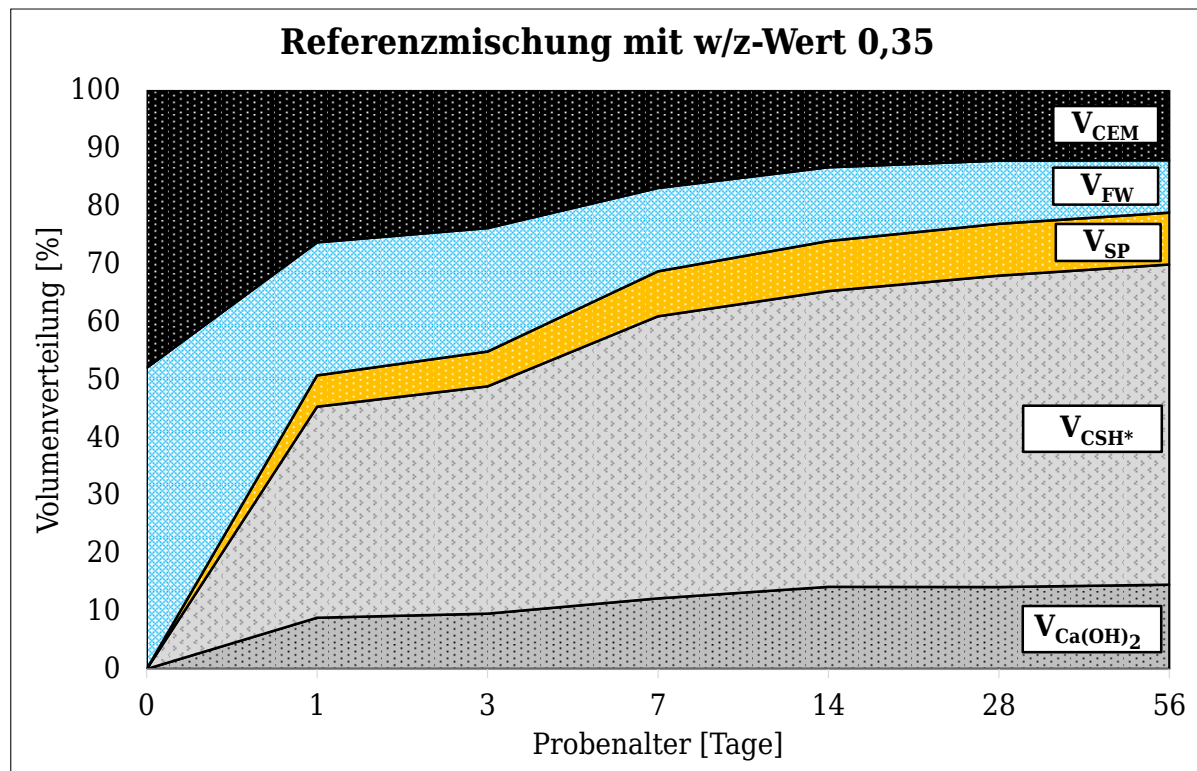


Abbildung 6-4: Hydratationsverlauf der Referenzmischung w/z-Wert 0,35

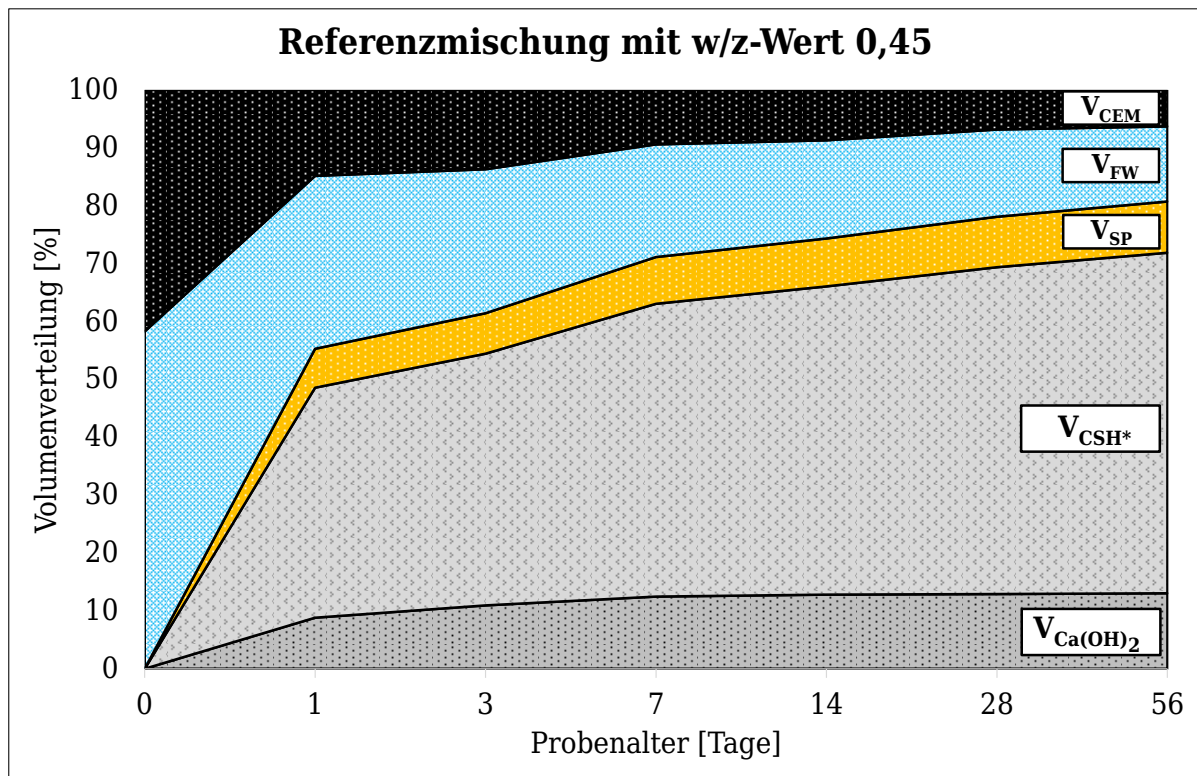


Abbildung 6-5: Hydratationsverlauf der Referenzmischung w/z-Wert 0,45

Die Ergebnisse machen deutlich, dass die gewählte Betrachtungsebene mit Hilfe der Durchführung wenig komplexer Mikrostrukturanalysen und deren Auswertung einen guten Überblick über die Reaktionseigenschaften beziehungsweise die volumetrische Phasenausbildung in Zementleimen verschaffen kann. Die zusammenhängenden Überlegungen dieser Promotionsarbeit bezüglich der Entwicklung von CSH* Phasen, Porenvolumen, unhydratisiertem Bindemittel und dem Calciumhydroxidgehalt über die Zeit geben neue Möglichkeiten für die Bewertung der Reaktivität. So kann mit dem Hydratationsgrad eine wichtige und oft gebräuchliche betontechnologische Bewertungskenngröße auf einem neuen und innovativen Weg bestimmt werden. Diese lässt zusammen mit dem w/z-Wert weitreichende Rückschlüsse über die Porengrößenverteilung sowie den Anteil von Zementgel, Kapillar- oder Gelporen in einem Leimsystem zu [NOTHNAGEL].

Darüber hinaus ermöglicht das berechnete kumulierte Porenvolumen Prognosen über die Zementsteinfestigkeit anzustellen (siehe ausführlich beschrieben in Kapitel 7). Die übrige Phasenverteilung erlaubt, die Reaktivitätseigenschaften eines Zements in den Referenzmischungen ohne Zusatzstoffe zu beurteilen. Anhand der CSH* Phasen Ausbildung sowie einer Ergebnisevaluation thermischer Analysekurven lassen sich treffende Annahmen über die vergleichende Festigkeitsentwicklung anstellen.

In dieser Ausarbeitung wurde der Zement zwar als konstante Größe definiert und nicht variiert, jedoch bietet sich das hier geschaffene Analysetool sehr wohl zur Beurteilung von unterschiedlich zusammengesetzten Kompositzementen und deren Reaktionseigenschaften an. Der Einfluss durch die Zugabe von Zumahlstoffen in den nach DIN EN 197-1 sehr großen möglichen Spannweiten könnte somit auf eine neue effiziente Art ausgewertet und beurteilt werden.

Das beschriebene versuchsbasierte Hydratationsmodell kann auf gleiche Art und Weise ebenfalls zusatzstoffmodifizierte Leimsysteme betrachten und bewerten. Das angestrebte Forschungsziel dieser Ausarbeitung, eine schematische Beurteilung der Reaktionseigenschaften von den untersuchten verschiedenartigen Betonzusatzstoffen, ist somit möglich und wird nachfolgend erläutert (siehe Kapitel 6.2). Ferner kann die vorgestellte Auswertungsmethodik die Puzzolanität eines Zusatzstoffes beziehungsweise die Alkalität des Zementsteins durch den Gehalt oder den Verbrauch von Portlandit beurteilen.

6.1.4 Erweitertes Flussdiagramm

Die Entwicklung des vorgestellten versuchsbasierten Hydratationsmodells kann als dreistufiger Prozess angesehen werden. Zunächst wird in einem ersten Schritt auf die erläuterte Weise das Porenvolumen im Zementstein berechnet (siehe 5.5.1). Visualisiert besteht der Zementstein lediglich aus Feststoffen und Poren. Im Regelfall ist gerade die Phasenzusammensetzung des ausgehärteten Zementsteins von großer Komplexität und erschwert in der Folge die exakte Phasenidentifikation sowie die detaillierte Phasenquantifizierung. An dieser Stelle ergeben sich durch die gewählte schematische Unterteilung des Feststoffanteils im Zementstein lediglich in CSH* Phasen und Calciumhydroxid neue Möglichkeiten der Auswertung. So lässt sich unter Berücksichtigung entsprechender Kennwerte aus der Literatur, mit Hilfe der Stoffdichten, in einem zweiten Schritt das molare Volumen der Feststoffphasen berechnen.

Durch das Feststoffvolumen und die Phasenquantifizierung ist in der Schlussfolgerung die Benennung der nicht reagierten Anteile im Leim möglich. Bei der Referenzmischung stellt dies konsequenterweise den Zement dar. In dem dritten Prozessschritt des versuchsbasierten Hydratationsmodells wird ein Weg der Zuteilung nicht reagierter Komponenten zu Zement und Zusatzstoff aufgezeigt, was eine Beurteilung derer Reaktivitätseigenschaften ermöglicht. Für die Referenzmischungen ohne Zusatzstoffe ist dieser Schritt für die Auswertung und Evaluierung nicht notwendig. Um die einzelnen Entwicklungsstufen des Modells graphisch darzustellen, ist das Flussdiagramm an entsprechenden Stellen um die zugefügten Berechnungsschritte ergänzt worden.

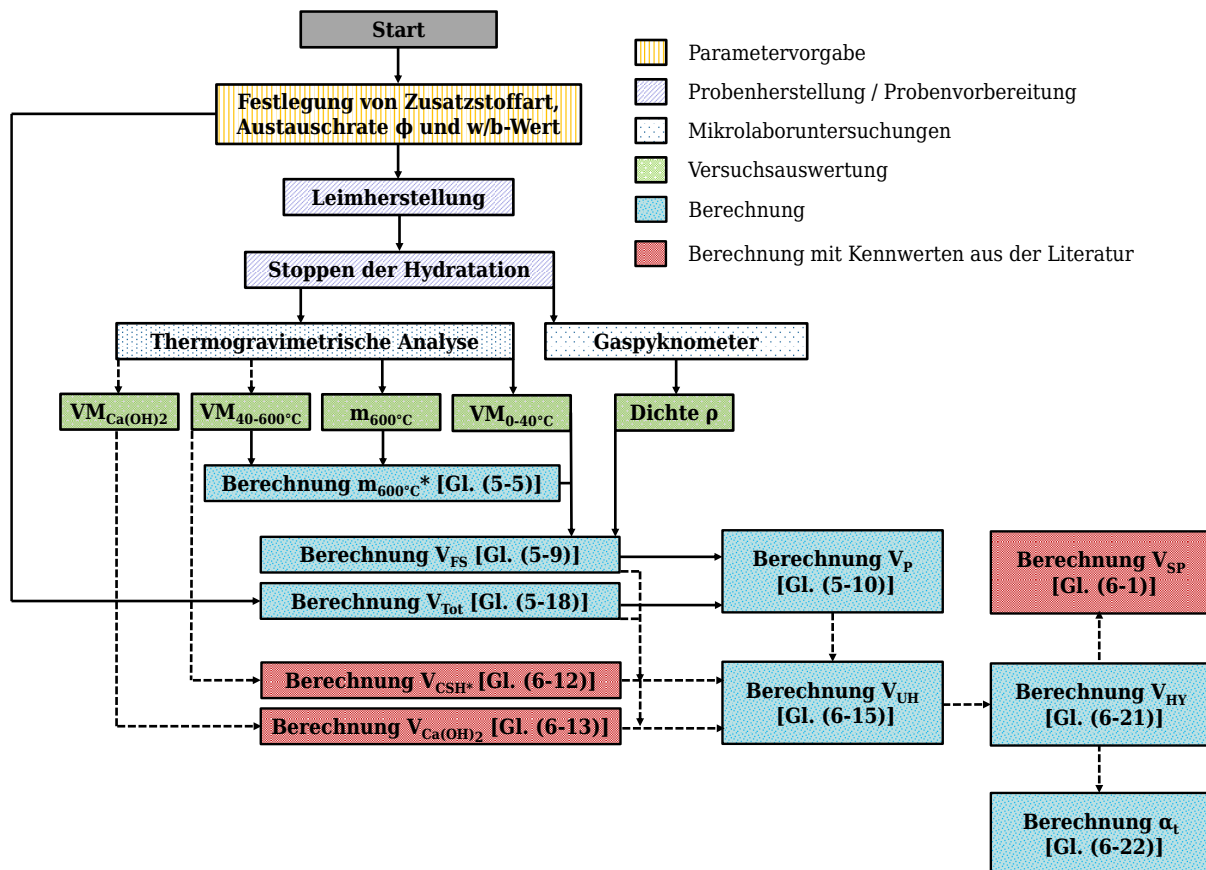


Abbildung 6-6: Erweitertes Flussdiagramm zur Berechnung des unhydratisierten Anteils in den Referenzmischungen

Die Ergänzungen gegenüber dem reinen Porenmodell sind in dem erweiterten Flussdiagramm aus Abbildung 6-6 in Form von gestrichelten Linien visualisiert. Wie deutlich wird, lassen sich die gewonnenen Informationen in der Folge auf mannigfaltige Weise für weitere Berechnungen verwenden.

Die CSH* Phasen und $Ca(OH)_2$ werden entsprechend der Beziehungen aus (6-12) und (6-13) in ihrem Volumen bestimmt. Im Anschluss kann in den reinen Zementleimen aus der errechneten Menge der nicht reagierten Anteile im System auf direktem Wege ein Rückschluss auf den Volumenanteil des hydratisierten Zements gezogen werden. Aus diesem wiederum, ist nach Gleichung (6-22) der Hydratationsgrad zu berechnen. Ebenso lässt sich aus der hydratisierten Zementmenge stöchiometrisch begründbar nach Gleichung (6-1) das Schrumpfporenvolumen quantifizieren.

6.2 Zusatzstoffmodifizierte Mischungen

6.2.1 Berechnung des Reaktionsgrades der Zusatzstoffe

In diesem Kapitel der vorliegenden Promotionsarbeit wird der finale Schritt zur abschließenden Funktionserweiterung des versuchsbasierten Hydratationsmodells vorgestellt. Dies geschieht durch die gezielte Auswertung der zusatzstoffmodifizierten Mischungszusammensetzungen mit Hilfe der dargestellten Schemati-

sierung. Betrachtet wird hierbei die Effektivität der SCMs in ihren Reaktionsverhalten, welche im Anschluss durch den sogenannten Reaktionsgrad selbiger definiert wird.

Anhand der bereits vorgestellten Schematisierungen, wurden die Reaktivitätseigenschaften der untersuchten Zusatzstoffe hinreichend beurteilt. Ihre Einflussnahme auf das Porenvolumen des Zementsteins, die Entwicklung des Calciumhydroxidgehalts sowie die Ausbildung von CSH* Phasen konnten aufgezeigt werden. Durch Kombination von Untersuchungsergebnissen und deren schematischer Auswertung, welche einen Bezug zu chemischen und physikalischen Gesetzmäßigkeiten und der darauf basierenden Berechnungsmethoden herstellte, sind die Veränderungen im Leimsystem, beruhend auf Art des eingesetzten Zusatzstoffs und dessen zugehöriger Dosiermenge, identifiziert worden. Die Reaktivität der untersuchten Zementersatzstoffe ist dadurch entsprechend eingeordnet und verglichen worden.

Der letzte Entwicklungsschritt des versuchsbasierten Hydratationsmodells befasst sich mit den unhydratisierten Volumenanteilen des Leimsystems V_{UH} . In den Referenzmischungen war dieser Teil gleichzusetzen mit dem nicht reagierten Zement und der Hydratationsgrad sowie das Schrumpfporenvolumen ließen sich wie aufgeführt bestimmen. Bei Zugabe von SCMs ändern sich die bisherig vorgestellten Berechnungsalgorithmen nicht und es ist möglich, wie zuvor das Gesamtvolumen der nicht reagierten Anteile V_{UH} zu berechnen. Jedoch ergibt sich bedingt durch die Zusatzstoffmodifikation nicht mehr eindeutig, ob es sich hierbei um unreaktierten Zement oder um den Zusatzstoff in seiner ursprünglichen Zugabeform handelt. Im letzteren Fall wird dieser lediglich in den ausgehärteten Zementstein eingebunden und hat keine eigene Phasenausbildung bewirken können beziehungsweise Portlandit während seines Reaktionsprozesses verbraucht.

Die beschriebene fundierte Evaluierung der volumetrischen Phasenaufteilung in dem untersuchten, mit Zusatzstoffen ergänzten, Leimsystem, ist aufgrund verschiedenartigen Reaktionsverhalten der untersuchten Betonzusatzstoffe dieses Versuchsprogramms von hoher Komplexität. Es ist bei reaktiven Stoffen zunächst zu errechnen, welcher prozentuale Teil des im Leim befindlichen Zusatzstoffes bedingt durch seine Reaktivität in die Phasenausbildung eingreifen konnte und auf welches Reaktionsverhalten dies zurückzuführen ist. Bei inerten Stoffen tritt dieses Problem zwar nicht auf, jedoch ist hier ebenfalls von Bedeutung inwieweit das Systemwasser zur Benetzung der Oberfläche des Zusatzstoff benötigt wurde oder für die Hydratphasenbildung des Zements zur Verfügung steht beziehungsweise das Phasenausbildungsverhalten durch den Zusatzstoff angeregt wurde.

Wasserverteilungsfunktion

Visualisiert ist der Leimanfertigungsprozess in Abbildung 4-8. Es ist nachvollziehbar, dass die Konsistenz und die Verarbeitbarkeit des frischen Leims bei steigenden Austauschraten des Zements durch einen Zusatzstoff mit abweichender spezifischer Oberfläche beeinflusst werden. Bei entsprechend hoher Partikelfinheit beziehungsweise großer spezifischer Oberfläche ist bei gewissen Zusatzstoffgehalten ohne den Einsatz von Fließmittel eine Herstellung des Leims

unmöglich. Das Wasser im System ist bei beiden untersuchten w/b-Werten in unterschiedlicher Menge vorhanden, aber jeweils in unzureichender Menge, um in dem Betrachtungsspektrum dieser Ausarbeitung eine vollständige Hydratation bewirken zu können. Wie bei der Auswertung der Referenzmischung in Kapitel 6.1.2 ersichtlich wird, kann nach 56 Tagen weder bei einem w/z-Wert von 0,35 noch bei 0,45 ein Hydratationsgrad des Zements von 100 Prozent erreicht werden. Dies verdeutlicht die eigentlich zu geringe Wassermenge für eine komplette Phasenausbildung im Leimsystem. Diese Problematik kann sich bei der Zugabe von Zusatzstoffen noch verstärken, falls diese ausgeprägte Reaktivitätseigenschaften besitzen. Dabei hängt die Intensität des beschriebenen Effektes davon ab, wie sich das im System befindliche Wasser auf Zement und / oder Zusatzstoff verteilt. Im Anschluss muss betrachtet werden, ob das Wasser lediglich der Benetzung der Partikel dient beziehungsweise durch Reaktionsprozesse der SCMs dort gebunden wird und nicht mehr für die Zementhydratation zur Verfügung steht. Abbildung 6-7 veranschaulicht den beschriebenen Sachverhalt.

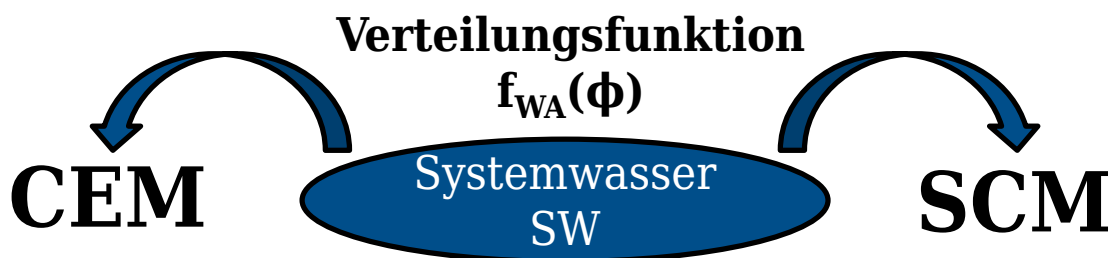


Abbildung 6-7: Darstellung der Aufteilung des Systemwassers im Leim

Zunächst ist für die angestellten Betrachtungen von Bedeutung, wie sich das Wasser auf die beiden Komponenten Zement CEM und Zusatzstoff SCM verteilt. Dafür wurde die Veränderung des Wasseranspruchs der Bindemittelmischung durch den Zementersatz, wie unter Kapitel 4.5.2 beschrieben, mit dem Punkte Versuch ermittelt und daraus die Verteilungsfunktion $f_{WA}(\phi)$ generiert. Diese Funktion fungiert als Indiz für den sich veränderten Wasseranspruch des Feinkorngemisches durch die Zugabe des jeweiligen Zusatzstoffes. Die Abhängigkeit von der Variablen ϕ gibt dabei die Wechselwirkung zwischen der Dosiermenge des Zusatzstoffes und dem sich dadurch veränderten Wasseranspruch des Korngemisches wieder. Bedingt ist diese Veränderung in der Hauptsache durch die abweichende spezifische Oberfläche und kann zunächst als diejenige Wassermenge betrachtet werden, welche zur reinen Partikelbenetzung notwendig ist.

Nachfolgend ist entscheidend inwiefern das Wasser bei dem Zusatzstoff verbleibt und in Phasen eingebunden wird oder der Zementhydratation weiter zur Verfügung steht. Handelt es sich um einen vollständig inerten Stoff, wird er wie ein Füller oder Gesteinskörnung betrachtet und das Verhältnis von Wasser zu Zement erhöht sich entsprechend. Diese Vorgehensweise entspricht dem gängigen beton-technologischen Verfahren bei einem Mischungsentwurf für Standardbeton. Der Wasseranspruch bestimmt sich durch die Feinheit und somit die Sieblinie der Gesteinskörnung. Im Anschluss lässt sich durch den gewollten w/z-Wert die zugegebene Menge an Zement berechnen. Das Wasser steht hierbei den

Hydratationsvorgängen des Zements voll zur Verfügung. Bei Einsatz von reaktiven Zusatzstoffen erfolgt eine Anrechnung über den äquivalenten w/z-Wert, um die Reaktivität der Zusatzstoffe zu berücksichtigen. Diese Überlegungen finden sich in den angestellten Leimbetrachtungen ebenfalls in abgewandelter Form wieder.

Entscheidend für die Phasenausbildung und somit der Wasserbindung durch den Zusatzstoff ist dessen Reaktivität und Puzzolanität. Falls eine Wasserbindung durch den eingesetzten Zusatzstoff vorliegt, steht das Wasser nicht mehr dem Zement und dessen Hydratationsvorgängen zur Verfügung. Entsprechend kann keine auf direktem Weg zu bestimmende Veränderung des w/z-Wertes erfolgen, da das im System befindliche Wasser sowohl für Reaktionen des SCM als auch für die des Zements benötigt wird. Um beurteilen zu können, inwieweit eine Puzzolanität oder Reaktivität des untersuchten Zusatzstoffes vorliegen, werden in dieser Ausarbeitung die bereits bekannten Ergebnisse diversifiziert betrachtet und ausgewertet.

Die Puzzolanität wird anhand des Faktors F_{PZ} zwischen 0 und 1 beurteilt, welcher sich durch die Veränderung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalts, infolge der Zusatzstoffzugabe, im Vergleich zur rein zementgebundenen Referenzmischung bestimmen lässt. Dabei steht 0 für keine erkennbare Puzzolanität, während 1 den Maximalwert der Bewertungsskala darstellt. Nach analogem Schema berechnet sich der Reaktivitätsfaktor F_{RE} , dessen wertmäßige Reichweite sich ebenfalls zwischen 0 und 1 bewegt. Diese aus den Versuchsergebnissen abgeleitete materialspezifische Kenngröße lässt sich aus der Fähigkeit des untersuchten SCM zur CSH* Phasenbildung, im Vergleich zur Referenz, errechnen.

Durch die erläuterten Schritte kann aufgezeigt werden, welcher Anteil des im System befindlichen Wassers SW der Hydratation des Zements zur Verfügung steht. Diese verfügbare Wassermenge $W_{ZH}(\phi)$ beeinflusst den w/z-Wert und dadurch folgerichtig den Hydratationsgrad des Zements. Nachfolgende Beziehung ergibt sich entsprechend der Ausführungen:

$$W_{ZH}(\phi) = SW \cdot [1 - F_{PZ} \cdot F_{RE} \cdot (1 - \frac{f_{WA}(0)}{f_{WA}(\phi)})] \quad (6-23)$$

Verändert sich durch die Zugabe eines Zusatzstoffs der Wasseranspruch des Korngemisches, wird dies durch das Verhältnis von $f_{WA}(0)$ zu $f_{WA}(\phi)$ deutlich. Da die spezifische Oberfläche und somit der Wasseranspruch zur Partikelbenetzung nicht zwingend für jeden Zusatzstoff größer ist als die des Zements, wird der Betrag der Veränderung des Funktionswerts in der aufgeführten Gleichung betrachtet.

Mit Hilfe des Puntke-Versuchs wird die Funktion $f_{WA}(\phi)$ in Abhängigkeit der Zusatzstoffaustauschrate ϕ aufgestellt. Die alleinige Veränderung des Wasseranspruchs der feinkörnigen Mischung sagt jedoch, wie zuvor ausgeführt, nichts über die Wasserbindung des SCM aus. Somit wird nicht geklärt, inwieweit das Systemwasser SW der Zementhydratation weiterhin zur Verfügung steht. Durch die Betrachtung der Puzzolanität sowie der Reaktivität des eingesetzten Zusatzstoffs, unter Zuhilfenahme der Kenngrößen F_{PZ} und F_{RE} , wird dieser Sachverhalt jedoch entsprechend berücksichtigt. So verändert sich der Wassergehalt $W_{ZH}(\phi)$, welcher für die Zementhydratation zur Verfügung steht und den w/z-Wert auf

direktem Wege divergiert, nur im Falle eines entsprechenden Wasserbindungsvermögens und nicht alleinig durch den abweichenden Wasseranspruch des Pulvergemisches.

Hydratationsgrad mit modifizierter Wasseraufteilung

Erhöht sich der Anteil eines Zusatzstoffes im Leimsystem, verändert dies nicht den Wasserbindemittelwert w/b-Wert. Der Austausch von Zement durch SCM fand nicht volumetrisch, sondern in Massenprozent statt (siehe in Kapitel 4.2.1). Durch das konstante Wasservolumen im betrachteten System wird jedoch der w/z-Wert beeinflusst. Dieser steigt entsprechend der Erhöhung der Austauschrate ϕ proportional an. Falls laut obiger Ausführungen kein Wasserbindungsvermögen des Zusatzstoffes vorliegt, kann in diesen Betrachtungen von dem erhöhten w/z-Wert ausgegangen werden, der sich aus dem Gesamtwasseranteil SW und dem Zementanteil jeweils ergibt. In der Folge verändert sich der Hydratationsgrad des Zementes verglichen mit den Referenzmischungen.

Um den Hydratationsgrad für sämtliche Verhältnisse des w/z-Werts prognostizieren zu können, wurden zwei weitere Mischungen ohne die Modifikation von Zusatzstoffen hergestellt. Da das Verhältnis von Wasser zu Zement zunimmt, sobald Zusatzstoffe dem Leimsystem beigefügt werden, wurden die weiteren Referenzmischungen mit einem w/z-Wert von 0,55 beziehungsweise 0,65 hergestellt. Im Anschluss erfolgte eine Auswertung mit den erläuterten Berechnungsmethoden aus Kapitel 6.1.2.

Der finale Betrachtungszeitpunkt dieser Ausarbeitung befindet sich bei 56 Tagen. Für die rein zementös gebundenen Leime sind im nachfolgenden Schaubild die Hydratationsgrade in Abhängigkeit zu den gewählten w/z-Werten aufgetragen. Diese Hydratationsgradfunktion $f_{HG}(w/z)$ stellt den Hydratationsgrad nach 56 Tagen in Abhängigkeit des gewählten Verhältnisses von Wasser zu Zement dar.

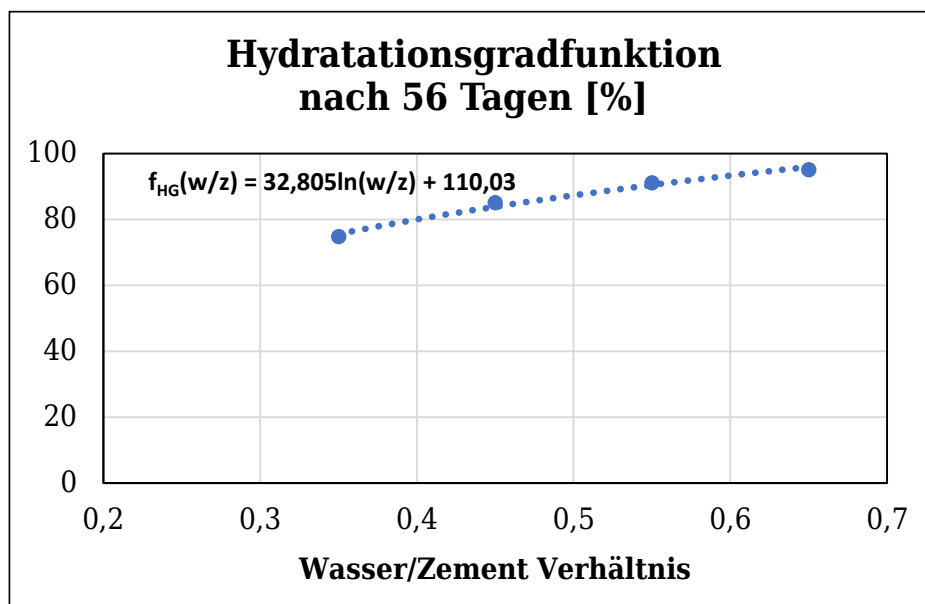


Abbildung 6-8: Hydratationsgrad in Abhängigkeit des w/z-Werts

Die dargestellte Funktion $f_{HG}(w/z)$ ermöglicht eine Aussage darüber, wie sich selbst bei nicht direkt untersuchten und im Hydratationsmodell ausgewerteten Verhältnissen von Wasser zu Zement der Hydratationsgrad des Zementes errechnen

lässt. Ein theoretischer Hydratationsgrad des Zements von 100 Prozent ergibt sich bei einem Betrachtungszeitpunkt von 56 Tagen bei einem w/z-Wert von ungefähr 0,74. Die Fachliteratur ist in der Beurteilung des maximal möglichen Hydratationsgrades, beziehungsweise dem Zeitpunkt wann ein Hydratationsgrad von 100 Prozent erreicht werden kann, nicht eindeutig. VAN BREUGEL spricht in seiner Thesis davon, dass 100 Jahre alter Beton mit einem ursprünglichen w/z-Wert von 0,60 noch unhydratisierte Zementphasen besitzt. Konträr dazu gehen die Modelle aus JENSEN et al. von einer vollständigen Hydratation bei einem Wasser-Zement-Wert von mindestens 0,40 bzw. 0,34 aus, wenn die Probe nur lange genug hydratisiert und entsprechende Feuchte bekommt. Für die weiteren Betrachtungen dieser Ausarbeitung wird die Hydratationsgradfunktion $f_{HG}(w/z)$ angewandt.

Um diese Art der Berechnung für die zusatzstoffmodifizierten Systeme durchzuführen, muss zuvor der Wasseranteil $W_{ZH}(\phi)$ bestimmt werden, der dem Zement und nicht dem Zusatzstoff zugeordnet werden kann. Dafür werden die bereits erwähnten Faktoren zur Beurteilung der Reaktivität und Puzzolanität benötigt, deren Bestimmung im Folgenden dargestellt wird.

Bestimmung des Reaktivitätsfaktors

Um den eingeschlagenen Weg der Schematisierung bis zum Ende konsequent zu verfolgen, muss der Reaktivitätsfaktor unter Berücksichtigung der Fähigkeit eines Zusatzstoffes zur CSH* Phasen Ausbildung bestimmt werden. Der Faktor bewegt sich in einem Bereich zwischen 0 und 1 und gibt Aufschluss darüber inwieweit bei steigendem Zusatzstoffgehalt ϕ die Menge an CSH* Phasen [g/100g Bindemittel] nach 56 Tagen oder alternativ zu einem anderen Betrachtungszeitpunkt beeinflusst wird.

Hierfür soll evaluiert werden, in welcher Menge der Zusatzstoff CSH* Phasen ausbilden kann beziehungsweise deren Bildung durch den Zement anregen kann. Dies wird ins Verhältnis zu der Phasenmenge gesetzt, welche sich durch den Zement ausgebildet hat. Den Versuchsdaten wird zunächst der ermittelte Wert der Referenzmischung CSH^*_{Ref56} entnommen. Im Anschluss wird ausgewertet, inwieweit sich eine Differenz der Phasenausbildung pro Gramm Bindemittel feststellen lässt.

Wie sich theoretisch, also ohne Wechselwirkung des Zements mit dem Zusatzstoff, der CSH* Phasengehalt der Referenz durch den Einsatz eines Zusatzstoffs verändern würde, beschreibt folgender Term:

$$CSH^*_{Ref56}(\phi) = (1-\phi) \cdot CSH^*_{Ref56}(0) \quad (6-24)$$

Verglichen wird dieser Kennwert mit der Menge gebildeter CSH* Phasen, die sich nach 56 Tagen bei Zusatzstoffzugabe ergeben hat. Dafür wird die Differenz dieser beiden Werte gebildet und im Anschluss ermittelt wie hoch die durchschnittliche CSH* Phasenausbildung pro Gramm Zusatzstoff CSH^*_{SCMg} gewesen ist. Nachfolgende Gleichung beschreibt den Berechnungsalgorithmus, mit n als Anzahl der in der Versuchsreihe untersuchten Austauschraten ϕ_i :

$$\text{CSH}^*_{\text{SCMg}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [|\text{CSH}^*_{\text{Ref56}}(\phi_i) - \text{CSH}^*_{\text{SCM56}}(\phi_i)|] \quad (6-25)$$

Der Reaktivitätsfaktor beschreibt das Verhältnis der durchschnittlichen Phasenbildung pro Gramm des untersuchten Zusatzstoffes $\text{CSH}^*_{\text{SCMg}}$ zu der Phasenbildung der rein zementgebundenen Referenzmischung zum Betrachtungszeitpunkt. Abschließend ergibt sich demnach folgender Bezug für den Reaktivitätsfaktor F_{RE} :

$$F_{\text{RE}} = 0 \geq \frac{\text{CSH}^*_{\text{SCMg}}}{\text{CSH}^*_{\text{REF56}}(0)} \leq 1 \quad (6-26)$$

Handelt es sich um einen stark reaktiven Stoff, dann wird sich die Phasenausbildung pro Gramm im Bereich von Zement befinden oder sogar übertreffen. In diesem Fall bewegt sich der Faktor wertmäßig im Bereich von 1, da es in dieser Ausarbeitung um Zementersatzstoffe geht und dieser somit als Referenzwert dienlich ist. Besitzt er dahingegen eine geringere Fähigkeit zur Phasenausbildung als der Zement oder schränkt er die des Zementes gar ein, dann tendiert der Faktor eher zu dem unteren Grenzwert 0. In diesem Fall würde entsprechend der vorherigen Ausführungen keine Wasserbindung stattfinden und das komplette Systemwasser SW der Zementhydratation zur Verfügung stehen.

Bestimmung des Puzzolanitätsfaktors

Um ebenso in diesem Fall die gewählte Schematisierung bis zum Ende konsequent zu verfolgen, muss sich der Puzzolanitätsfaktor, entsprechend der Erläuterungen zur Berechnung des Reaktivitätsfaktors, durch die Fähigkeit eines Zusatzstoffes zur Bindung beziehungsweise den Verbrauch von Calciumhydroxid bestimmen. Der Faktor bewegt sich ebenfalls in einem Bereich zwischen 0 und 1 und gibt Aufschluss darüber, inwieweit bei steigendem Zusatzstoffgehalt ϕ die Menge an verbrauchtem oder durch den Zusatzstoff gebundenen Portlandit nach 56 Tagen, beziehungsweise zum Betrachtungszeitpunkt, beeinflusst wird.

Nach Definition der bereits zitierten (siehe Kapitel 2.3.1) französischen Norm [NF P 18-513] müssen Stoffe mit puzzolanischen Eigenschaften mindestens dazu in der Lage sein, 650 mg/g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu binden. An diesem Wert orientiert, wird die entwickelte Bewertungsskala diesen Grenzwert mit einer Puzzolanität von 0,2 bewerten. In diesem Fall liegt eine schwache, aber vorhandene, Puzzolanität vor. Dieser Grenzwert ist per Definition ausreichend, um den Zusatzstoff als Puzzolan im Beton einzusetzen. Entsprechend liegt ab einem Bindungsvermögen von 3250 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pro g Zusatzstoff ein Puzzolanitätsfaktor F_{PZ} von 1,0 und somit eine stark ausgeprägte puzzolanische Reaktionsfähigkeit vor.

Um den beschriebenen Faktor bestimmen zu können, wird ausgewertet in welcher Menge der eingesetzte Zusatzstoff Calciumhydroxid verbraucht. Dieser Verbrauch an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist gleichzusetzen mit dem zuvor beschriebenen Bindungsvermögen von Calciumhydroxid durch den Zementersatzstoff aus der französischen normativen Regelung. Der Konsum wird dabei bezogen auf die Phasenmenge, welche sich durch den Zement und dessen Reaktionen ausgebildet hat. Falls mit

steigendem Zusatzstoffgehalt ein Absinken der Calciumhydroxidmenge festgestellt werden kann, liegt eine puzzolanische Aktivität vor. Bei keiner puzzolanischen Aktivität, ist der abgesunkene Ca(OH)_2 -Gehalt lediglich durch die geringere Menge an Zement im System zu begründen.

In der Auswertung dieser Promotionsarbeit wurde den Versuchsdaten der Referenzmischung dementsprechend ein ermittelter Wert nach 56 Tagen für den Portlanditgehalt entnommen. Der Kennwert wird definiert als $\text{Ca(OH)}_{2\text{-Ref56}}$. Im Anschluss wird ausgewertet, inwieweit sich eine Differenz des Portlanditgehalts pro Gramm SCM feststellen lässt.

Wie sich theoretisch, also ohne Wechselwirkungen des Zements mit dem Zusatzstoff, der Ca(OH)_2 -Phasengehalt der Referenz durch den Einsatz eines Zusatzstoffs verändern würde, beschreibt, nach bereits im Kapitel zuvor erläuteter Logik, folgender von der Reaktivität auf die Puzzolanität angepasster Term:

$$\text{Ca(OH)}_{2\text{-Ref56}}(\phi) = (1-\phi) \cdot \text{Ca(OH)}_{2\text{-Ref56}}(0) \quad (6-27)$$

Verglichen wird dieser Kennwert $\text{Ca(OH)}_{2\text{-Ref56}}$ mit der Menge des Calciumhydroxids, welches der Zement nach 56 Tagen bei Zusatzstoffzugabe mutmaßlich gebildet hat und bei einer existenten puzzolanischen Reaktion gleichzeitig wieder verbraucht wurde. Dies entspricht dem ermittelten Messwert aus der thermogravimetrischen Analyse für den Ca(OH)_2 Gehalt der zusatzstoffmodifizierten Mischung. Im Anschluss wird die Differenz dieser Werte gebildet und ermittelt wie hoch der durchschnittliche Ca(OH)_2 -Konsum pro Gramm Zusatzstoff gewesen ist. Der Rechenwert sei für diese Ausarbeitung definiert als $\text{Ca(OH)}_{2\text{-SCMg}}$.

Nachfolgende Gleichung (6-28) beschreibt den Berechnungsalgorithmus, mit n als Anzahl der in der Versuchsreihe untersuchten Austauschraten ϕ_i :

$$\text{Ca(OH)}_{2\text{-SCMg}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [|\text{Ca(OH)}_{2\text{-Ref56}}(\phi_i) - \text{Ca(OH)}_{2\text{-SCM56}}(\phi_i)|] \quad (6-28)$$

Der Puzzolanitätsfaktor ordnet dem durchschnittlichen Verbrauch an Calciumhydroxid pro Gramm des untersuchten Zusatzstoffes $\text{Ca(OH)}_{2\text{-SCMg}}$ eine Kennzahl im Bereich zwischen 0 und 1 zu.

Hierbei steht der untere Grenzwert für keine festgestellte Puzzolanität, was gleichbedeutend mit $\text{Ca(OH)}_{2\text{-SCMg}} \leq 0 \text{ mg/g Ca(OH)}_2$ Bindungsvermögen des Zusatzstoffes ist. Die obere Limitierung steht dahingegen für die Erreichung oder Überschreitung des als Maximalwert definierten Verbrauchs an Ca(OH)_2 . Somit gilt ein Puzzolanitätsfaktor von 1 für den Fall, dass der betrachtete Zusatzstoff ein Bindevermögen von $\text{Ca(OH)}_{2\text{-SCMg}} \geq 3250 \text{ mg/g Ca(OH)}_2$ besitzt. Zwischen diesen beiden Grenzwerten ist der Puzzolanitätsfaktor entsprechend linear zu interpolieren.

Somit ergibt sich folgender finale mathematische Bezug für den Puzzolanitätsfaktor F_{PZ} :

$$F_{PZ} = \begin{cases} 0, & \text{falls } \text{Ca(OH)}_2\text{-SCM}_g \leq 0 \text{ mg/g Ca(OH)}_2 \text{ Bindung} \\ 1, & \text{falls } \text{Ca(OH)}_2\text{-SCM}_g \geq 3250 \text{ mg/g Ca(OH)}_2 \text{ Bindung} \end{cases} \quad (6-29)$$

Handelt es sich um einen stark puzzolanischen Stoff, dann wird sich der Phasenkonsum pro Gramm im Bereich des oberen Grenzwerts bewegen oder diesen sogar übertreffen. Besitzt er dahingegen eine geringere Fähigkeit zur Phasenbindung, tendiert der Faktor eher zum unteren Grenzwert 0. Zwischen diesen beiden Grenzen wird entsprechend der Versuchsergebnisse linear interpoliert, um den Puzzolanitätsfaktor zu bestimmen. Kann keine puzzolanische Aktivität festgestellt werden, würde in Einklang mit den vorherigen Ausführungen keine Wasserbindung durch die Puzzolanität stattfinden und das komplette Systemwasser SW würde der Zementhydratation zur Verfügung stehen.

Anteil des reagierten Zements

Ist nach obiger Gleichung (6-23) bestimmt, in welchem Umfang Wasser aus dem Leimsystem der Zementreaktion zur Verfügung steht, dann lässt sich über die differenzierte Betrachtung des Zement-Hydratationsgrads der Anteil des reagierten Zements auswerten.

Hierfür wird zunächst aus dem ursprünglichen w/b-Wert die Veränderung des Verhältnisses von Wasser zu Zement durch die Zugabe von Zusatzstoffen berechnet. Daraus ergibt sich über die Hydratationsgradfunktion f_{HG} derjenige Hydratationsgrad, welcher vorliegen würde, wenn keine Wasserbindung des Zusatzstoffs stattfindet. Die Anpassung des w/z-Werts durch die variierende Dosierung ϕ von Zusatzstoffen stellt sich wie folgt dar:

$$\frac{w}{z}(\phi) = \frac{w}{b} \cdot \frac{1}{(1-\phi)} \quad (6-30)$$

Dieser angepasste w/z-Wert(ϕ) in Abhängigkeit der Austauschrate, ergibt nach dem gewählten Ansatz eine Aussage über die Veränderung des Hydratationsgrades und damit über die reagierten und nicht reagierten Teile des Zements im Leim. Dafür muss der errechnete Hydratationsgrad lediglich mit dem Zementvolumen im System multipliziert werden. Dies ist allerdings nur wissenschaftlich fundiert zu begründen, wenn der eingesetzte Zusatzstoff selbst kein Wasser bindet und somit sämtliches Systemwasser SW der Hydratation des Zementes zur Verfügung steht. Die Versuchsergebnisse (Kapitel 5) und der Stand des Wissens über die Reaktionsmechanismen von Betonzusatzstoffen (Kapitel 2) widersprechen jedoch diesem vereinfachten Lösungsweg. Dies unterstützt die Bedeutung der obig eingeführten Faktoren der Puzzolanität und Reaktivität des untersuchten zementersetzenden Zusatzstoffs.

Demnach muss für die Berechnung nicht nur berücksichtigt werden, in welchem Anteil das Systemwasser für die Zementhydratation $W_{ZH}(\phi)$ zur Verfügung steht, sondern auch wie sich durch den Zementersatz das Verhältnis des Zements zu diesem Wasseranteil verändert. Dieser Schritt wird nachvollziehbarer, führt man sich vor Augen, wie durch eine veränderte Austauschrate entsprechend die Zementmasse m_{CEM} im Leimsystem variiert.

Das hydratisierte Zementvolumen V_{CEMH} berechnet sich nach den getroffenen Ausführungen nachfolgender Gleichung:

$$V_{CEMH}(\phi) = f_{HG}\left(\frac{w}{z}(\phi)\right) \cdot V_{CEM}(\phi) \cdot W_{ZH}(\phi) \cdot \frac{(1-\phi)}{SW} \quad (6-31)$$

Dabei lassen sich die beiden Teile der Gleichung wie folgt erläutern:

$f_{HG}\left(\frac{w}{z}(\phi)\right) \cdot V_{CEM}(\phi)$: Hydratisiertes Zementvolumen durch Veränderung des w/z-Werts

$W_{ZH}(\phi) \cdot \frac{(1-\phi)}{SW}$: Anteil des Wassers für eine mögliche Reaktion im Verhältnis zum Zementanteil

Final ist damit sowohl das Gesamtvolumen des Zements im Leimsystem $V_{CEM}(\phi)$ bekannt als auch der hydratisierte Anteil $V_{CEMH}(\phi)$ dessen. Folgerichtig lässt sich durch Subtraktion des hydratisierten Zements von dem gesamten Zementvolumen ermitteln, welcher Anteil des Zements in unhydratisierter Form als V_{CEMUH} vorliegt.

$$V_{CEMUH}(\phi) = V_{CEM}(\phi) - V_{CEMH}(\phi) \quad (6-32)$$

Im Anschluss wird durch Abzug von V_{UH} (bestimmt nach Gleichung (6-14)) der nicht hydratisierte Teil bestimmen, der dem Zusatzstoff zugeordnet ist. Es wird die Definition des Reaktionsgrades eines Zusatzstoffes möglich.

Reaktionsgrad β_t der Zusatzstoffe

Die Definition und Quantifizierung des Reaktionsgrades β_t ermöglicht Aussagen über die Reaktivität und die Effektivität eines SCM in einem zementgebundenen Leimsystem. Die Einordnung erfolgt hierbei über die Auswertung von Versuchsergebnissen und der anschließenden Modellierung des Zementsteins. Sie bedient sich hierbei zwar stöchiometrischer Methoden ist aber nicht rein theoretisch und ebenso nicht nur auf die Auswertung von Versuchen gestützt. Die formulierte Forschungshypothese, vorgestellt in Kapitel 3, kann somit bekräftigt werden.

Kenngrößen, die es zu ermitteln gilt, sind das Volumen der reagierten Zusatzstoffe $V_{RSCM}(\phi)$ sowie der unreaktierten Zusatzstoffe $V_{URSCM}(\phi)$ jeweils in Abhängigkeit der Austauschrate ϕ . Berechnen lässt sich der Reaktionsgrad der Zusatzstoffe über die nachfolgende Gleichung:

$$\beta_t = \frac{V_{RSCM}(\phi)_{\beta_t=x}}{V_{SCM \beta_t=0}} [\%] \quad (6-33)$$

mit den Kenngrößen

$$V_{URSCM}(\phi) = V_{UH} - V_{CEMUH}(\phi) \quad (6-34)$$

$$V_{RSCM}(\phi) = V_{SCM} - V_{URSCM}(\phi) \quad (6-35)$$

Das entwickelte Hydratationsmodell ermöglicht, aufbauend auf dem Modell zur Bestimmung des Porenvolumens im Zementstein (siehe Kapitel 5.5.1), zunächst den unhydratisierten Anteil im Leimsystem zu berechnen. Anhand der Ausführungen in den Kapiteln 6.1 und 6.2 ist die Aufteilung dieser Bezugsgröße in unhydratisierten Zusatzstoff und unhydratisierten Zement möglich. Somit lassen sich der Hydratationsgrad und der Reaktionsgrad des Zusatzstoffmodifizierten Systems berechnen. Diese beiden Kenngrößen können zusammen als Gradmesser für die Reaktivität herangezogen werden. Dadurch ist es möglich, sowohl den Zement als auch den Zusatzstoff auf deren Effektivität in ihrem Zusammenspiel zu beurteilen.

6.2.2 Ergebnisübersicht

Die Ergebnisauswertung des versuchsbasierten Hydratationsmodells wird in diesem Kapitel beispielhaft, anhand eines stark reaktiven Stoffes (Silicastaub S) im Vergleich zu einem inerten Zusatzstoff (Kalksteinmehl SH), dargestellt. Gewählt wurden hierbei der w/b-Wert von 0,35 und der Betrachtungszeitpunkt von 56 Tagen.

Im Gegensatz zu den Ausführungen aus Kapitel 6.1.3 verfolgt die hier beschriebene Auswertung nicht die Abschätzung wie sich die Phasenausbildung im Zementstein über die Zeit verändert. Vielmehr steht im Fokus der Betrachtung, inwieweit die Zementsteinmorphologie zu einem fixen Untersuchungszeitpunkt, der für die folgenden Ausführungen auf 56 Tage festgelegt wurde, durch die geprüften Dosierungen eines Zusatzstoffs verändert wird. Dies ermöglicht eine Beurteilung des SCM auf seine Effektivität im Zusammenspiel mit Zement.

In der nachfolgenden Tabelle 6-3 sind die Ergebnisse der modellierten volumetrischen Phasenausbildung in Form von Zahlenwerten zusammengefasst. Zusätzlich zu den Ergebnissen für die Phasenquantifizierung nach $t = 56$ Tagen wurden $V_{CEM, t=0}$ und $V_{SCM, t=0}$ als Vergleichskennwerte aufgenommen. Sie heben hervor auf welche Weise sich die Anteile an Zement und Zusatzstoff im Leim verändern, wenn die untersuchten Additive unterschiedliche Rohstoffdichten besitzen. Wird, wie in dieser Ausarbeitung, ein massenmäßiger Austausch des Zements durchgeführt, dann nimmt der Volumenanteil des SCM im Leim folgerichtig zu, falls dieser eine geringe Dichte aufweist.

Die aufgeführte Summenzeile stellt hierbei lediglich eine Addition der Werte dar, welche sich auf 56 Tage beziehen. Diese müssen bedingt durch die bereits erläuterte Art der Betrachtung, aufgrund von Massen- und Volumenbilanz des Leimsystems, immer 100 Prozent ergeben. Darüber hinaus kann den tabellarischen Ergebnissen entnommen werden, ob die Hydratation des Zements durch die variierende Zusatzstoffzugabe beeinflusst worden ist (Vergleich der Werte von $V_{CEM, t=0}$ und $V_{CEMUH, t=56}$). Daraus lässt sich der Hydratationsgrad α_t des Zements ebenfalls für Leimsysteme ableiten, welche mit zusätzlichen Bindemittel ergänzt wurden. Darauffolgend ist das effektivste Verhältnis von Zusatzstoff und Zement

für deren Reaktivität aus den Versuchsergebnissen zu identifizieren. Dies war eines der primären Ziele der vorliegenden Ausarbeitung.

Eine direkte Gegenüberstellung von $V_{SCM\ t=0}$ und $V_{URSCM\ t=56}$ kann aufzeigen, zu welchen Teilen der untersuchte Zusatzstoff reagieren konnte. Der Reaktionsgrad der Zusatzstoffe β_t lässt sich durch diese Kennwerte errechnen und zeigt den Bezug zwischen der gewählten Dosiermenge und reagierten Teilen. Das Verhältnis der beiden Größen zueinander lässt sich nach Gleichung (6-33) erschließen. Dies ermöglicht die Einordnung der für diese Betrachtung zutreffenden maximalen Ausnutzung des Zusatzstoffs im Leimsystem. Ein Weg zur Beurteilung der Zusatzstoffreaktivität, deren reaktive Einschätzung das erklärte Ziel dieser Dissertationsschrift gewesen ist, wurde durch die aufgezeigte Schematisierung geschaffen.

Tabelle 6-3: Phasenverteilung im zusatzstoffmodifizierten Zementstein

Prozentuale volumetrische Phasenverteilung im Zementstein, w/b=0,35 und t=56 Tage														
Austauschrate ϕ [%]	0		3		5		10		20		30		40	
Art des SCM	S	SH	S	SH	S	SH	S	SH	S	SH	S	SH	S	SH
Phasentyp														
VCEM t=0	48,0	48,0	46,3	46,4	45,1	45,4	42,3	42,8	36,9	37,8	31,7	32,8	26,7	27,9
VCEMUH t=56	12,1	12,1	13,8	10,9	14,9	10,3	17,3	9,0	20,0	6,5	20,6	4,2	19,7	2,1
VSCM t=0	0,0	0,0	2,0	1,7	3,3	2,8	6,6	5,6	13,0	11,0	19,1	16,4	25,1	21,7
VURSCM t=56	0,0	0,0	0,1	1,6	0,9	2,5	3,4	5,5	8,2	11,1	15,6	16,5	21,8	21,5
VFW t=56	9,0	9,0	9,2	9,3	6,7	9,7	6,2	10,3	2,1	12,8	1,82	17,2	0,1	19,4
VSP t=56	9,1	9,1	8,6	8,9	8,4	8,8	7,7	8,5	6,5	7,8	5,5	7,2	4,5	6,4
VCSH* t=56	55,3	55,3	56,2	54,8	56,9	53,8	56,3	54,1	57,5	49,0	53,5	44,0	52,6	40,7
VCa(OH)2 t=56	14,5	14,5	12,1	14,6	12,1	14,9	9,0	12,7	5,6	12,9	2,9	11,0	1,2	9,8
Summe t=56	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Die graphische Ergebnisdarstellung erfolgt in Abbildung 6-9 zunächst für die Proben, welchen der hoch reaktive Silicastaub S zugesetzt wurde. Deutlich erkennbar ist der rapide Abstieg des Gehalts an Calciumhydroxid mit anwachsendem Zusatzstoffgehalt. Dies spricht für eine ausgeprägte puzzolanische Reaktionsfähigkeit. Die durchschnittliche Bindung an $Ca(OH)_2$ pro Gramm des Silicastaubs S $Ca(OH)_2\text{-}SCM_g$ berechnet sich nach obig erläuteter Gleichung (6-27) zu 4784 mg/g. Der Grenzwert von 3250 mg/g für einen Puzzolanitätsfaktor von 1 nach Gleichung (6-28) ist somit weit überschritten.

Die Entwicklung der Volumenanteile der CSH* Phasen lässt auf eine ausgeprägte Zusatzstoffreaktivität schließen, da durch die Zusatzstoffzugabe kein erkennbarer Abfall der Phasenvolumina zu erkennen ist. Ob die Kapazität der CSH* Phasenausbildung pro Gramm Zusatzstoff sich im Bereich der des Zements bewegt, bestimmt der Reaktivitätsfaktor F_{RE} (Einordnung nach (6-26)). Berechnet man nach der Formel (6-25) den Kennwert $CSH^*_{SCM_g}$, dann wird deutlich, dass die durchschnittliche Fähigkeit zur CSH* Phasenbildung eines Gramms Silicastaub im Zusammenspiel mit dem Zement im System, die des rein zementgebundenen Referenzsystems übertrifft. Somit ergibt sich ein Rechenwert für F_{RE} von 1.

Nach den Bewertungsmaßstäben dieser Ausarbeitung besitzt der Silicastaub dementsprechend sowohl eine maximal ausgeprägte Puzzolanität als auch Reaktivität. Dies bedeutet, dass eine Veränderung des Wasseranspruchs des Partikelgemisches durch Silicastaub, welcher nach dem Puntke-Versuch ermittelt

wird und durch die Funktion $f_{WA}(\phi)$ dargestellt ist, sich voll anrechenbar auf die verfügbare Wassermenge $W_{ZH}(\phi)$ (Berechnung nach Gleichung (6-23)) für die Zementhydratation auswirkt. Dies wiederum folgt der wissenschaftlich fundierten Annahme (siehe Kapitel 2), dass sowohl die puzzolanische Reaktion als auch die der CSH-Phasenbildung Wasser bindet. Dieses Wasser steht folglich nicht mehr für die Hydratation des Zements zur Verfügung.

Abhängig von jeder untersuchten Austauschrate ϕ werden nun mit Hilfe von $W_{ZH}(\phi)$ die nicht reagierten Teile des Leimsystems den Größen $V_{URSCM}(\phi)$ und $V_{CEMUH}(\phi)$ zugeordnet. Zuvor müssen hierfür mit Hilfe der mathematischen Bezüge aus (6-31) und (6-35) die reagierten Anteile des Zements und des Zusatzstoffs bestimmt werden.

Wie aus Abbildung 6-9 hervorgeht steigen die nicht hydratisierten Feststoffe bei höheren Gehalten an Silicastaub stark an. Dahingegen reduzieren sich der Porengehalt und die Menge an Portlandit auf einen verschwindend geringen Anteil. Die hohe Partikelfinheit und das aufgeführte sehr große Wasserbindungsvermögen von Silicastaub begründen diese Beobachtungen.

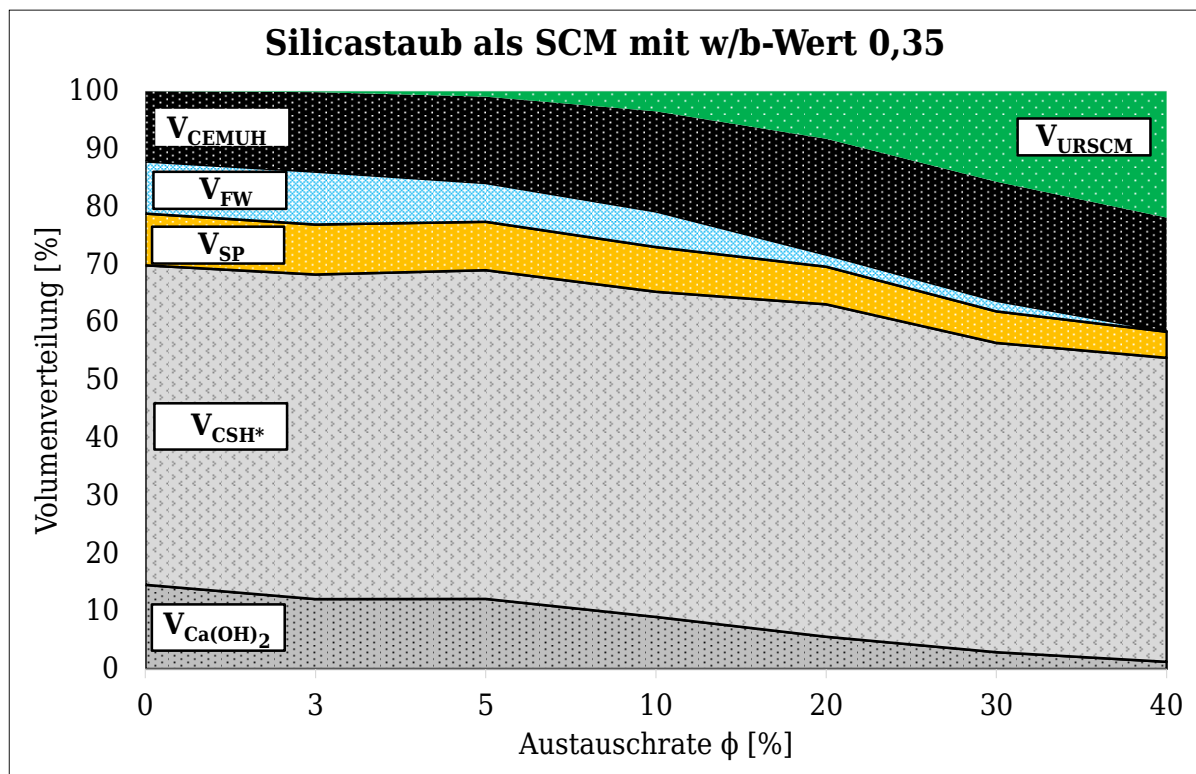


Abbildung 6-9: Volumetrische Phasenausbildung einer mit Silicastaub modifizierten Probe zum Betrachtungszeitpunkt nach 56 Tagen und einem w/b-Wert von 0,35

Abschließend kann die Reaktivität des Zusammenspiels von Zement und Zusatzstoff anhand der bereits zuvor erläuterten Kenngrößen α_t und β_t beurteilt werden. Führt man sich deren Entwicklung graphisch vor Augen (siehe Abbildung 6-10), dann erscheint die Dosierung von Silicastaub mit dem gewählten Zement und dem w/b-Wert von 0,35 nur bis zu einer Dosierung von 6,95 % (Schnittpunkt der beiden Funktionen) sinnvoll.

Weiterführender wissenschaftlicher Forschungsbedarf besteht aus Autorensicht in der Identifikation zusätzlicher Beziehungen von idealen Dosiermengen bezogen auf

Porengehalt oder deren Größenverteilung, die Entwicklung des pH-Werts und auf Dauerhaftigkeitskriterien. Dies ist jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Ausarbeitung.

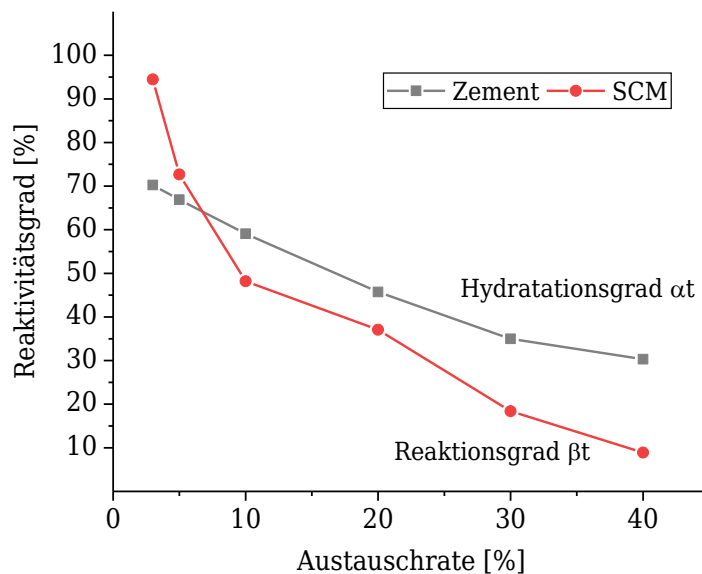


Abbildung 6-10: Darstellung der Gradmesser Hydratationsgrad α_t und Reaktionsgrad β_t für die Reaktivität von Zement und Silicastaub als SCM in Abhängigkeit der Austauschrate ϕ

Als direkter Vergleich zu dem reaktiven Silicastaub wird das hier entwickelte Modell für die mit Kalksteinmehl, als bekanntermaßen inerten Zusatzstoff, ergänzten Proben angewandt. Die tabellarisch aufgeführten Ergebnisse aus Tabelle 6-3 ermöglichen einen direkten Vergleich der Kenngrößen $V_{SCM, t=0}$ und $V_{URSCM, t=56}$. Um das Modell in seiner Tauglichkeit zu bestätigen, dürfen die Anteile an Kalksteinmehl im System und dem unreaktierten Teil des Zusatzstoffes nach 56 Tagen nicht stark voneinander abweichen, da keine Reaktionsmöglichkeit des Zusatzstoffes gegeben ist. Die Varianz der Werte befindet sich im minimalen Prozentbereich, was die geschaffenen Auswertungsalgorithmen des Hydratationsmodells bekräftigen.

Im Gegensatz zu den Proben mit Silicastaub, ist nur ein mäßiger Abfall des Calciumhydroxids mit anwachsendem Kalksteingehalt zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass kein Bindungsvermögen des Zusatzstoffes vorliegt, sondern der reduzierte Gehalt an Calciumhydroxid auf die geringeren Zementgehalte zurückzuführen ist. Die durchschnittliche Bindung von Ca(OH)_2 pro Gramm des Kalksteinmehls $\text{SH } \text{Ca(OH)}_2\text{-SCM}_g$ berechnet sich nach obig erläuteter Gleichung (6-27) zu -62 mg/g. Der Puzzolanitätsfaktor ergibt sich somit eindeutig nach Gleichung (6-28) zu 0.

Dadurch folgt aus Gleichung (6-23), dass sämtliches im System befindliche Wasser weiterhin der Zementhydratation zur Verfügung steht. Der w/z-Wert passt sich mit steigender Austauschrate ϕ entsprechend rasch nach oben an und folgerichtig auch der Hydratationsgrad des Zements. Ähnlich der Normalbetontechnologie und dem zugehörigen Verfahren zur Berechnung einer Mischungszusammensetzung wird somit der inerte Zusatzstoff lediglich als Füller betrachtet.

Die bereits unter Kapitel 5.4.3 festgestellten und erläuterten Inseleffekte durch Kalksteinmehl würden sich in dem Reaktivitätsfaktor F_{RE} wiederfinden, da sie einen Einfluss auf die Ausbildung von CSH* Phasen haben. Dennoch bewirken Sie eigentlich keine Wasserbindung, sondern helfen lediglich dem Zement dabei effektiver Phasen zu produzieren. Im Gegensatz zu den Ausführungen zu dem Puzzolanitätsfaktor F_{PZ} müsste sich entsprechend ein Wert von ungleich 0 ergeben. Wird nach der Formel (6-25) CSH^*_{SCMg} berechnet, dann ergibt sich, dass die durchschnittliche Fähigkeit zur CSH* Phasenbildung eines Gramm Kalksteinmehls im Zusammenspiel mit dem Zement im hier betrachteten System, etwa 26,9 Prozent des Zements ausmacht. Demzufolge würde sich F_{RE} zu 0,269 ergeben.

Die Feststellung einer fehlenden Puzzolanität sorgt nach Gleichung (6-23) dafür, dass eine Wasserbindung des inerten Stoffes ausgeschlossen wird, selbst für den Fall der zusätzlichen CSH* Phasen Bildung durch den Einsatz eines Zusatzstoffs. $W_{ZH}(\phi)$ muss nachkommend eigentlich nicht bestimmt werden, sondern es gilt: $W_{ZH}(\phi)$ entspricht dem Systemwasser SW und der Puntke-Versuch muss nicht durchgeführt werden.

$V_{CEMH}(\phi)$ lässt sich nach (6-31) berechnen und somit ergibt sich $V_{CEMUH}(\phi)$ entsprechend Gleichung (6-34) sowie abschließend durch die Beziehung aus (6-35) $V_{URSCM}(\phi)$. Obwohl durch den hohen Hydratationsgrad α_t ein Großteil des Zements reagieren kann, bringt das inerte Kalksteinmehl mit steigendem Gehalt viele Poren in das System ein. Durch die fehlende Fähigkeit des Zusatzstoffes selbst Phasen auszubilden, ist die Bestimmung des Faktors β_t nicht möglich und für die Beurteilung der Reaktivität irrelevant.

Die Identifikation eines idealen Zusatzstoffgehalts muss auf andere Weise erfolgen. Aus Autorensicht wäre eine Limitierung des kumulierten Porenvolumens ein gangbarer Schritt. Auch an dieser Stelle besteht weiterer Forschungsbedarf. Die Reaktivität des Kalksteinmehls konnte mit dem versuchsbasierten Hydratationsmodell dieser Ausarbeitung hinreichend eingestuft und als nicht existent nachgewiesen werden.

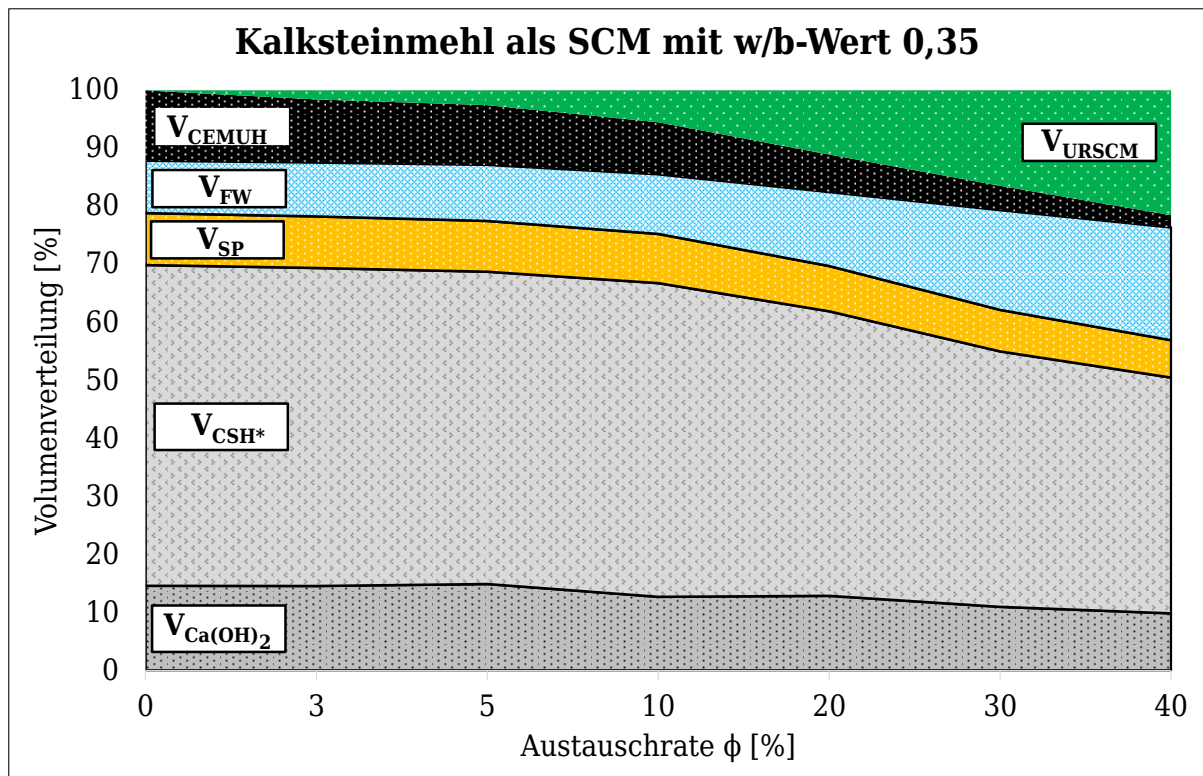


Abbildung 6-11: Volumetrische Phasenausbildung einer mit Kalksteinmehl modifizierten Probe zum Betrachtungszeitpunkt nach 56 Tagen und einem w/b-Wert von 0,35

Die Ausführungen in diesem Kapitel zeigen, dass eine Beurteilung der Reaktivität sämtlicher bekannter oder neuartiger Betonzusatzstoffe mit dem Hydratationsmodell möglich ist. Das formulierte Ziel dieser Forschungsarbeit konnte somit erreicht werden. Dabei ist das charakteristische Reaktionsverhalten des untersuchten SCM nicht von Bedeutung. Die mikrostrukturellen Untersuchungsmethoden sorgen dafür, dass dem Modell aus Versuchen generierte Daten eingespeist werden, welche selbst Materialien mit bisher unbekanntem Reaktionsverhalten auf deren Reaktivität hin abschätzen lassen.

6.2.3 Abschließendes Flussdiagramm

Die zuvor beschriebene Berechnung vom Hydratationsgrad α_t des Zements sowie Reaktionsgrad β_t des Zusatzstoffs stellen den abschließenden dritten Entwicklungsschritt des versuchsbasierten Hydratationsmodells dar. Die angestrebte Beurteilung einer SCM-Reaktivität ist durch die Datenauswertung der vorgestellten Mikrolaboruntersuchungen in Kombination mit den Schematisierungen des Modells erreicht wurden.

Die Ergebnisübersicht des vorherigen Kapitels 6.2.2 zeigt, dass der Punkte-Versuch zur Bestimmung der Veränderung des Wasseranspruchs durch Zusatzstoffzugabe nicht durchgeführt werden muss, falls sich für eine der Kenngrößen F_{RE} oder F_{PZ} ein Wert von 0 ergibt. Zudem sind für zusatzstoffmodifizierte Systeme einige weitere Berechnungen notwendig, um die Bestimmung der nicht reagierten Teile des Zements und des SCM durchführen zu können. Aus diesem Grund ist das angepasste und finale Flussdiagramm in Abbildung 6-12 dargestellt.

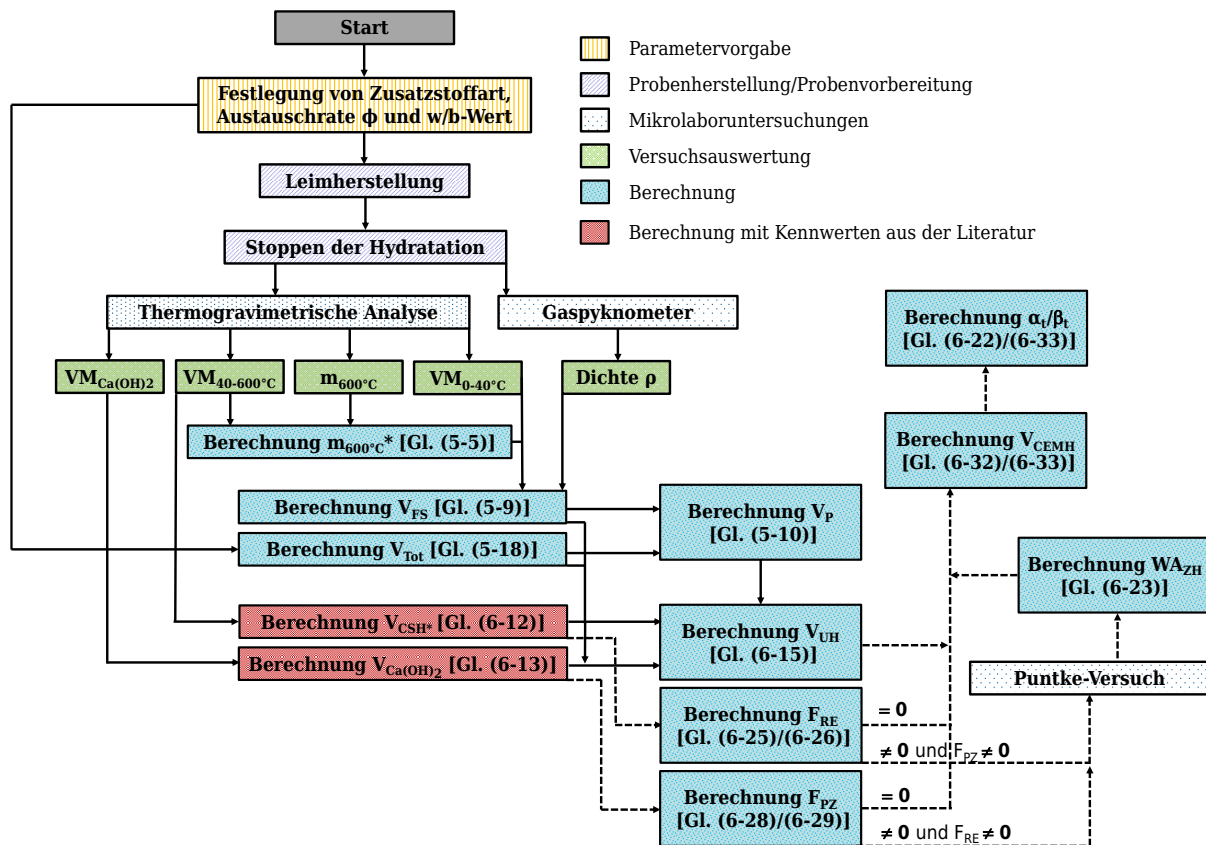


Abbildung 6-12: Abschließendes Flussdiagramm zur Berechnung der unhydratisierten Anteile von Zement und SCM in den zusatzstoffmodifizierten Mischungen

Das dargestellte abschließende Flussdiagramm sei an dieser Stelle zum Anlass genommen, den Weg von den Versuchsergebnissen bis zum daraus generierten Hydratationsmodell elementar zusammenzufassen. Nach der Ermittlung des Porenvolumens mit dem vorgestellten Modell (Prozessstufe 1) kann mit Hilfe der quantitativen Berechnung der vereinfachten Phasenaufteilung in Ca(OH)_2 und CSH^* Phasen (Prozessstufe 2) das unhydratisierte Volumen V_{UH} im Leim bestimmt werden. Für eine rein zementgebundene Referenzmischung kann direkt aus diesem Kennwert der Hydratationsgrad des Zements bestimmt werden.

Wird das System um Zusatzstoffe ergänzt, dann werden weiterführende Untersuchungen und Berechnungen notwendig, um den nicht reagierten Teil des Systems dem Zusatzstoff oder dem Zement zuordnen zu können. Erst im Anschluss können die Reaktivitätscharakteristika α_t und β_t nach dem vorgestellten Schema bestimmt werden. Um dieses Ziel effektiv zu erreichen, sollten zunächst der Puzzolanitätsfaktor und der Reaktivitätsfaktor ermittelt werden. Einerseits lassen sich diese mit den hergeleiteten Formeln direkt aus den ausgewerteten Versuchsdaten für Ca(OH)_2 und CSH^* Phasen berechnen. Andererseits kann auf eine Durchführung des Punkte-Versuchs verzichtet werden, falls sich einer dieser Kennwerte zu 0 ergibt und somit eine Wasserbindung des Zusatzstoffs ausgeschlossen wird. In diesem Fall kann direkt über die Hydratationsgradfunktion der hydratisierte und nicht hydratisierte Anteil des Zements und in der Folge die unreaktierten Anteile des Zusatzstoffs identifiziert werden.

Wird dahingegen eine Wasserbindung des Zementersatzstoffs durch puzzolanische und / oder reaktive Eigenschaften ermittelt, wird durch den Punkte-Versuch die

Wasseraufteilung im Leimsystem definiert. Somit kann der Wasseranteil des Systemwassers identifiziert werden, der dem Zement und somit der Zementhydratation zur Verfügung steht. Dieser Anteil W_{AZH} ist abhängig von der gewählten Zementaustauschrate ϕ und offenbart die Kontrolle und Einbeziehung des durch den Zusatzstoff veränderten Reaktionsprozesses. Abschließend wird wie bei dem Referenzsystem α_t und β_t abgeleitet und die Zementsteinmorphologie ist dadurch in dem hier abgesteckten Rahmen hinreichend beschrieben.

7 Validierung

Das vorgestellte Hydratationsmodell basiert auf einer immensen Menge von Versuchsdaten und deren Auswertung. Zudem beinhaltet die daraus generierte Schematisierung einige Annahmen zur vereinfachten Berechnung der Phasenaufteilung im Leimsystem, welche dadurch an ihrer natürlich gegebenen Komplexität verliert und eine Modellierung ermöglicht wird.

Darüber hinaus ist der aufgezeigte Weg zur Einstufung und Beurteilung der Reaktivität von Betonzusatzstoffen in dieser Weise bisher nicht beschritten worden. Mathematische Bezüge sowie neuartige Materialkennwerte wurden geschaffen. Wie erläutert sind die Teilschritte auf diesem Weg stöchiometrisch belegbar und basieren auf Volumen- und Massenkonstanz, dennoch ist es für den Abschluss der Arbeit aus Autorensicht notwendig, die eigenen Ergebnisse zu validieren.

Das nachfolgende Kapitel zeigt die Wege und Resultate dieser Validierung des versuchsbasierten Hydratationsmodells auf. Gleich dem vorherigen Kapitel erfolgt erneut eine Unterteilung in Referenzsystem, was den rein zementgebundenen Mischungen entspricht, und dem entsprechenden zusatzstoffmodifizierten System. Die Möglichkeiten die Ergebnisse zu bestätigen oder zu widerlegen sind dabei mannigfaltig gewählt worden.

Es liegen zusätzliche Versuchsergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie vor, welche aus den hergestellten Proben gewonnen wurden (siehe Kapitel 4.4.1), aber für die bisherigen Berechnungen nicht einbezogen wurden. Diese mineralogischen Untersuchungen der Kristallstruktur können Teilergebnisse des Hydratationsmodells wie die Phasenausbildung auf einem komplett anderen Weg erreichen. Zeigen beide Gangweisen ähnliche quantitative Werte auf, dann erscheint die entwickelte Schematisierung fundierten Abläufen in den Berechnungsalgorithmen zu folgen und die getroffenen Annahmen sind sinnvoll gewählt.

Zusätzlich existieren weitere andersartige Modelle zu Berechnung ähnlicher Kennwerte wie die vorgestellte. Beispielsweise gibt es bereits wissenschaftlich bestätigte Bezüge zwischen dem bestimmten Porenvolumen eines Materials und dessen Festigkeit. Über die Zementsteinfestigkeit in Abhängigkeit des Hydratationsgrades oder des w/z-Wertes liegen zahlreiche wissenschaftliche Ausarbeitungen vor [beispielsweise GRÜBL et al., POWERS oder MEHTA et al.]. Erfolgt eine Verknüpfung der schematisch gebildeten Werte für das Porenvolumen mit den beschriebenen Modellen, zeigt sich inwieweit eine Korrelation besteht. Spielen sich diejenigen Ergebnisse in bereits nachgewiesenen Bereichen ab, wird die Vorgehensweise der vorliegenden Arbeit bestätigt.

Zuletzt erfolgt ein direkter Vergleich mit aktuellen Forschungsarbeiten über die Zement- und Zusatzstoffchemie. Die eigenen Ergebnisse werden zum einen der thermodynamischen Modellierung nach LOTHENBACH et al. gegenübergestellt und zum anderen in Relation zu den Ergebnissen von RODRIGUEZ et al. über die thermische Stabilität von CSH-Phasen gesetzt. Diese Ausarbeitungen verfolgen ähnliche Ziele wie die hier vorliegende Dissertationsschrift und erarbeiten das Reaktivitätspotenzial über differenzierte Lösungswege.

7.1 Referenzsystem

Forschungsarbeiten, welche sich mit rein zementgebundenen Leimen beschäftigen, existieren bereits seit vielen Jahrzehnten und liegen in einer sehr ausgeprägten Anzahl vor. Einen Bezug zu gängigen Kenngrößen wie dem Hydratationsgrad oder Porenvolumen herzustellen, wird sich somit weniger vielschichtig gestalten als bei Hinzugabe von SCM. Insbesondere falls es sich bei diesen Additiven um Zusatzstoffe mit bisher nicht hinreichend bekannten Reaktionsverhalten oder gänzlich neuartige Zementersatzstoffe handelt.

In simultaner Vorgehensweise zu den eigenen Herleitungen erfolgt die Validierung der vorgestellten Ergebnisse ebenfalls in denjenigen Teilschritten, welche für die schematische Modellierung der Referenzmischungen genutzt wurden.

7.1.1 Phasenaufteilung

Sämtliche Schlussfolgerungen dieser Ausarbeitung beruhen auf den mikrostruktur-analytischen Untersuchungen an den betrachteten Proben. Bereits vor beziehungsweise während dieser Auswertung wurden neue Lösungsansätze kreiert und bisher unbeanspruchte Wege zum Ziel gegangen. Mit einer nicht standardisierten Stoppmethodik für den Hydratationsfortschritt sowie einem daraus resultierten modifizierten Temperaturprogramm für die Durchführung der Thermogravimetrischen Analysen (siehe Kapitel 4.2 und 4.3) wurden Versuchswerte generiert, welche eine bisher nicht bekannte Art der Normierung auf 100 g Bindemittel durchliefen (siehe Kapitel 5.1 sowie 5.2). Ein Vergleich der ermittelten Größen zu den Werten aus bekannten Vorhersagetools und / oder denen der XRD-Analyse verspricht Erkenntnisse über die Korrektheit der Vorgehensweise. Insbesondere die Tatsache, dass die gewählten Validierungssysteme grundlegend andere Lösungswege zur Beurteilung der Zementsteinmorphologie bestreiten, stellt eine gesicherte Evaluierung der modellierten Ergebnisse in Aussicht.

Die hier vorgestellte Phasenaufteilung erfolgte zusammengefasst in CSH* Phasen und Calciumhydroxid. Der Begriff der CSH* Phasen ist nach DEFINITION I eine eigens angenommene Kenngröße für die vereinfachte Betrachtung der Zementsteinmorphologie. Dies schließt eine Validierung für die Zwischenergebnisse des Gehalts an CSH* Phasen im Leimsystem dem Sinne nach aus. Jedoch bietet sich $\text{Ca}(\text{OH})_2$, aufgrund seiner kristallinen Struktur, sowohl für eine Quantifizierung mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie als auch für die stöchiometrische Berechnung eines thermodynamischen Modells an.

Infolgedessen geschieht für den angestrebten fundierten Vergleich der wissenschaftlich erzielten Erkenntnisse, die Auswertung der vorliegenden Leimproben mit Röntgenbeugung (XRD) und dem vereinfachten thermodynamischen Modell nach LOTHENBACH, unter Verwendung des Hydratationsgrades (Kapitel 7.1.3.). Hierbei sei darauf hingewiesen, dass aus Autorensicht die XRD-Analysen insbesondere für die Phasenidentifikation geeignet sind, jedoch die Phasenquantifizierung bedingt durch die Anwendungskomplexität der Software TOPAS einen großen subjektiven Beurteilungsspielraum zulässt. Dies kann zu

starken Abweichungen der Ergebnisse führen, wenn die Auswertung von unterschiedlichen Personen durchgeführt wird.

Validierung durch XRD-Analyse

Die Messergebnisse der XRD-Analyse für der Referenzmischungen mit den beiden gewählten w/z-Werten von 0,35 und 0,45 sind in der nachfolgenden Abbildung graphisch dargestellt.

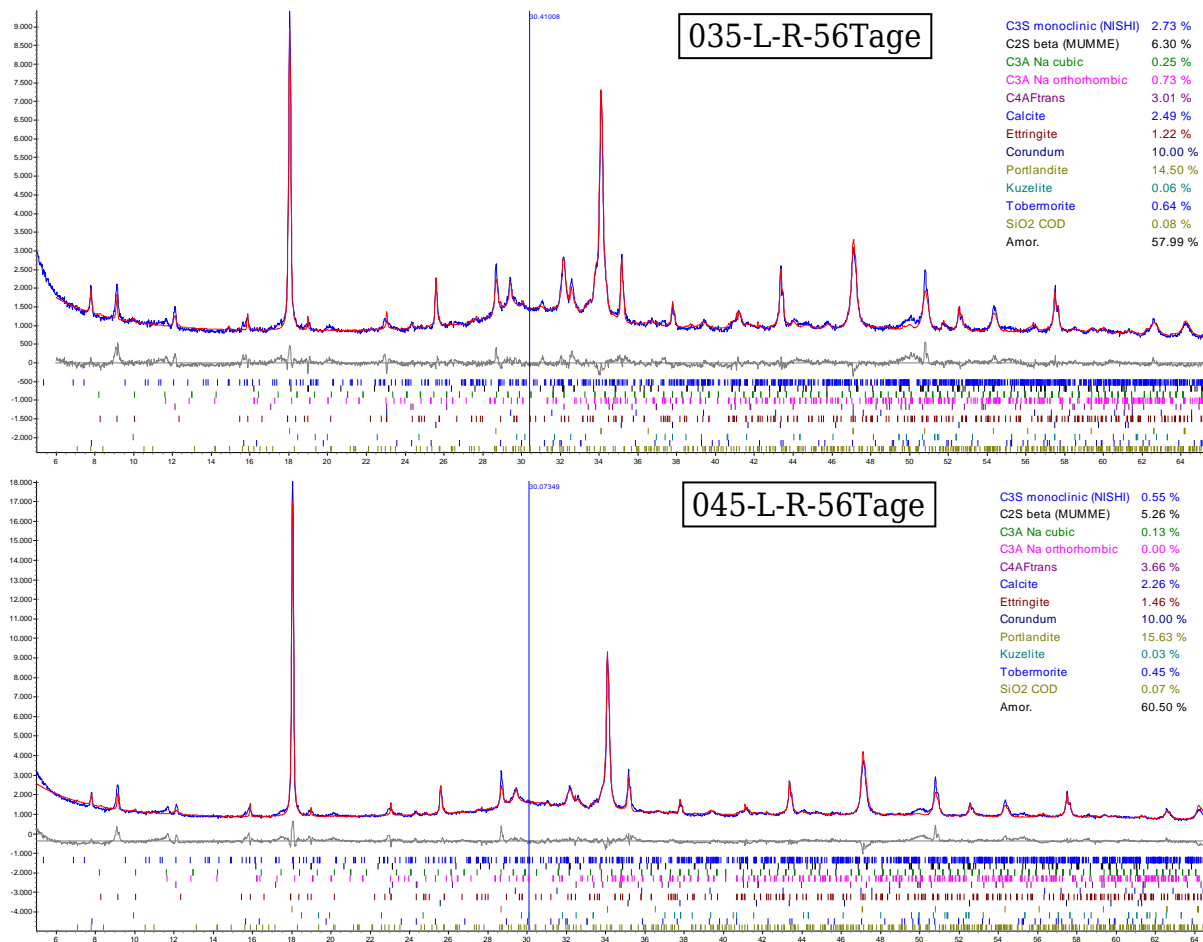


Abbildung 7-1: Auswertung der XRD Messungen für die Referenzmischungen mit Hilfe der gerätespezifischen Software TOPAS.

Oben: 035-L-R-56Tage;
Unten: 045-L-R-56Tage

Die angegebenen Massenprozent der röntgendiffraktometrischen Auswertung für „Portlandite“ (entspricht $\text{Ca}(\text{OH})_2$) müssen noch umgerechnet werden, um einen Vergleich mit den ermittelten Kenngrößen aus der thermischen Analyse (siehe Kapitel 5.3) zu ermöglichen. Zum einen wird die Berichtigung der ermittelten Daten um die gezielt beigefügte Verunreinigung der Probe durch Korund notwendig. Zum anderen müssen die vorliegenden Ergebnisse die gleiche Berechnungsbasis besitzen, um miteinander verglichen werden zu können.

Zunächst wird anhand nachstehendem mathematischen Ausdruck (7-1) erläutert wie die graphisch dargestellten Ergebnisse aus Abbildung 7-1 zu modifizieren sind, damit der Korundanteil unberücksichtigt bleibt.

$$\frac{GA_{XRD \ t=x}}{(100 - m_{KOR})} = \frac{BA_{XRD \ t=x}}{(100)} \quad (7-1)$$

$GA_{XRD \ (t=x)}$: Der quantifizierte mineralogische Probenanteil nach Auswertung zum Zeitpunkt x

$BA_{XRD \ (t=x)}$: Der bereinigte mineralogische Probenanteil zum Zeitpunkt x

m_{KOR} : Der Probe beigemengter Anteil an Korund in Massenprozent

Der gemessene und im Anschluss durch Röntgenbeugung quantifizierte Probenbestandteil GA_{XRD} bezieht sich auf eine Probe, welche in dieser Versuchsreihe mit 10 Massenprozent Korund (m_{KOR}) versetzt worden ist. Dementsprechend ist der von TOPAS aufgeführte Anteil der chemischen Stoffe eigentlich zu niedrig, da das untersuchte Pulvergemisch lediglich zu 90 Prozent aus der tatsächlichen gemörserten Zementleimprobe besteht. Entsprechend ergibt sich der um Korund bereinigte Anteil BA_{XRD} nach Gleichung (7-1).

Nach diesem ersten Schritt zur Korrektur geben die Daten aus dem Mikrolabor die wirkliche Zusammensetzung des analysierten Pulvers wieder. Für den hier angestrebten direkten Vergleich zu den Ergebnissen, welche aus den TGA-Untersuchungen gewonnen wurden, wird eine zusätzliche Korrektur notwendig, um für beide Versuchsreihen Resultate vorliegen zu haben, welche sich auf 100 g unhydratisiertes Bindemittel beziehen. Nachfolgendes Schaubild aus Abbildung 7-2 visualisiert die Notwendigkeit dieser Vorgehensweise.

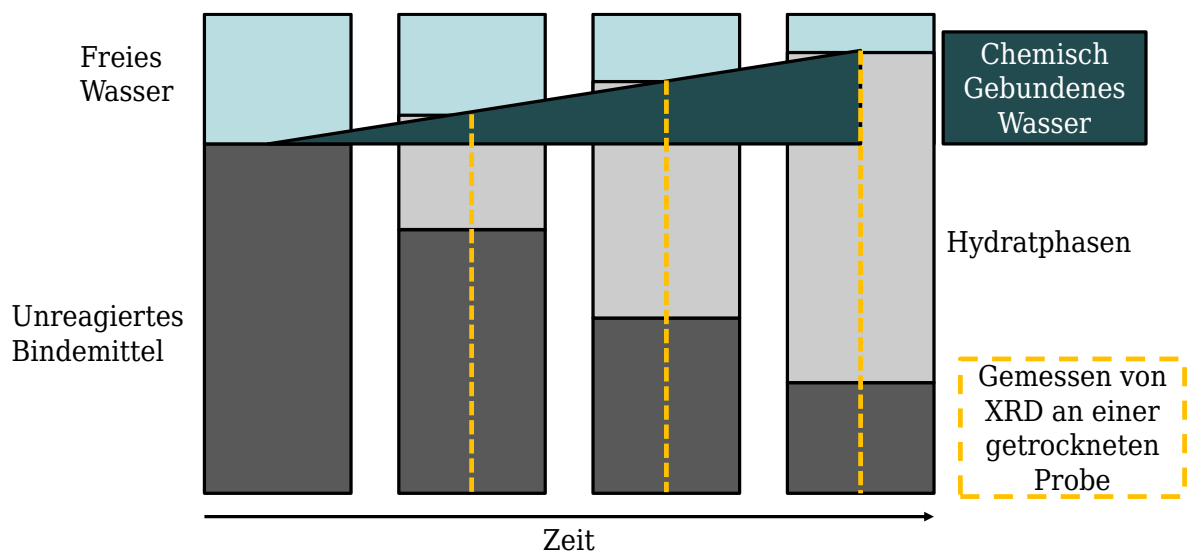


Abbildung 7-2: Diagramm zur Verdeutlichung der Rietveld Quantifizierung zur Rückrechnung auf eine für Vergleichsrechnungen geeignete Basis [eigene Darstellung in Anlehnung an SNELLINGS]

Die pulverförmige Probe, welche einer XRD Untersuchung unterzogen wird, besitzt theoretisch kein freies Wasser mehr. Die Hydratationsprozesse sind nach dem erläuterten Verfahren aus Kapitel 4.2.3 gestoppt worden. Somit können sich, wie bereits erläutert, noch ungewollte Reste des Acetons in der Probe befinden, welche jedoch auf die Ergebnisse einer XRD Messung keinen Einfluss haben, da sie sich im Bereich des freien Wassers in obiger Graphik befinden würden. Aus obiger Abbildung wird jedoch nachvollziehbar, dass die Probe chemisch gebundenes Wasser enthält. Soll also eine direkte Gegenüberstellung der Phasenaufteilung des

Modells erfolgen, dann muss eine Normierung auf 100 Gramm des unhydratisierten Bindemittels erfolgen. Somit ergibt sich ein weiterer Berechnungsschritt:

$$\frac{BA_{XRD \ t=x}}{(100 - m_{CGW})} = \frac{BA_{NOR \ t=x}}{(100)} \quad (7-2)$$

$BA_{XRD \ (t=x)}$: Der bereinigte mineralogische Probenanteil zum Zeitpunkt x

$BA_{NOR \ (t=x)}$: Der auf unhydratisiertes Bindemittel normierte mineralogische Probenanteil zum Zeitpunkt x

m_{CGW} : Massenanteil des chemisch gebundenen Wassers der Probe

Anstelle des bereinigten Anteils BA wird hierbei jeweils die Wertigkeit für eine betrachtete Kenngröße, zum Beispiel $Ca(OH)_2$, eingesetzt. BA dient somit lediglich als Platzhalter. Die Menge des chemisch gebundenen Wassers m_{CGW} entspricht dem bereits hinreichend erläuterten Massenverlust der TGA Messungen zwischen 40 und 600°C ($VM_{40-600^\circ C}$). Für den Gehalt an Calciumhydroxid der Referenzmischungen nach 56 Tagen ergibt sich somit folgende Ergebnisübersicht:

Tabelle 7-1: $Ca(OH)_2$ Gehalt der Referenzsysteme nach 56 Tagen ermittelt mit variierenden Untersuchungsmethoden

Übersicht des Calciumhydroxidgehalts			
w/b-Wert	Untersuchungsmethodik	Kenngröße	Gehalt [g/100g unhyd. Bindemittel]
0,35	TGA	$Ca(OH)_2(\text{Gehalt}) \ (t=56)$	21,98
0,35	XRD	$Ca(OH)_2NOR \ (t=56)$	20,05
0,45	TGA	$Ca(OH)_2(\text{Gehalt}) \ (t=56)$	23,14
0,45	XRD	$Ca(OH)_2NOR \ (t=56)$	21,97

Beide Analysemethoden begehen bezüglich Ihrer Untersuchungstechnik sowie bei der softwareunterstützten Auswertungsmethodik sehr unterschiedliche Wege. Sie kommen dennoch zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich der Phasengehalte von $Ca(OH)_2$. Die Abweichungen spielen sich in einem Bereich ab, welcher ebenfalls in anderen wissenschaftlichen Ausarbeitungen zur Mikrostrukturanalyse wiederzufinden [DURDZIŃSKI et al., LOTHENBACH et al., SNELLINGS et al.] und als akzeptabel zu bewerten ist.

Die Vorgehensweise bei der Auswertung, inklusive zugehöriger entwickelter Normierungsprozedur, von den TGA Versuchsergebnissen scheint durch die aufgeführten Ergebnisse bestätigt. Die Phasenaufteilung und deren Quantifizierung dienen als Basis aller darauf folgender Entwicklungsschritte hin zu dem vorgestellten versuchsbasierten Hydratationsmodell. Somit ist deren Validierung eine ebenso geeignete Grundlage für die nachfolgenden Bewertungen der schematischen Berechnungsmethoden dieser Ausarbeitung.

7.1.2 Porenvolumen

Das vorgestellte versuchsbasierte Hydratationsmodell konnte einen logischen Bezug zwischen der aus thermischen Analysen gewonnen Phasenaufteilung und der Dichte des zugehörigen Zementsteins schaffen. Durch die vereinfacht angenommene Aufteilung des Zementsteins in seine rudimentären Phasenbestandteile, war die Berechnung des Porenvolumens im ausgehärteten

Zementleim nach der vorgestellten Methodik möglich. Das Porenvolumen stellt den Abschluss der ersten Prozessstufe der Entwicklung des Hydratationsmodells dar. In der Materialwissenschaft ist es eine wichtige Kenngröße, welche zur Charakterisierung eines Werkstoffs vielseitig nutzbar ist.

Validierung über die Zementsteinfestigkeit

Die Materialanforderungen, welche von einem Beton in der Praxis erfüllt werden müssen, beinhalten fast immer Vorgaben für Festigkeitskennwerte. So handelt es sich beispielsweise bei der Druckfestigkeit um einen charakteristischen Wert, der in der Betontechnologie das Material in Klassen einteilt. Diese Vorgehensweise findet sich ebenfalls in der Beurteilung anderer gängiger Materialien des Bauwesens wieder.

Die Forschungsarbeiten zur Prognose und Beurteilung von Festigkeiten sind entsprechend zahlreich. In den einleitenden Worten dieser Ausarbeitung wurde dargestellt wie sich die eigene Herangehensweise explizit von der reinen Messung und Beurteilung physikalischer Kennwerte distanziert. Vielmehr wurde versucht durch ein erweitertes Verständnis über die Reaktivität von Zement und Zusatzstoffen, nach den reaktionstechnischen Gründen für die Ausbildung von Phasen und physikalischen Eigenschaften zu suchen.

Für die Validierung des errechneten Porenvolumens im Zementstein werden Berechnungsmethoden der Fachliteratur genutzt. Generell gibt es eine Beziehung zwischen der Porosität und der Druckfestigkeit eines beliebigen Stoffes, welche sich nach folgender Gleichung [siehe METHA et al.] beschreiben lässt:

$$S = S_0 \cdot e^{-kp} \quad (7-3)$$

S:	Druckfestigkeit des Materials mit dem Porenvolumen p
S ₀ :	Intrinsische Festigkeit des Materials bei keiner Porosität
p:	Porenvolumen des Materials
k:	Materialabhängige Konstante

Nach POWERS ergibt sich für zementgebundene Materialien folgender Bezug:

$$f_c(x) = \alpha x^3 \quad (7-4)$$

Hier steht α für die intrinsische Festigkeit und wurde mit einem Wert 234 MPa experimentell für den Zementstein festgestellt [MEHTA et al]. Die Variable x ist bei den Ausführungen von POWERS mit dem Bezug (1-p) gleichzusetzen.

Dies eröffnet die Möglichkeit, die Zementsteindruckfestigkeit durch das modellierte Porenvolumen zu berechnen. Über den Zusammenhang zwischen dem Hydratationsgrad, dem w/z-Wert und der daraus resultierenden Druckfestigkeit des Zementsteins liegen umfassende Arbeiten von GRÜBL et al. in Verbindung mit LOCHER vor. Nachfolgende Abbildung 7-3 zeigt die Einordnung der in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse des Hydratationsmodells in dem existierenden graphischen Bewertungstool.

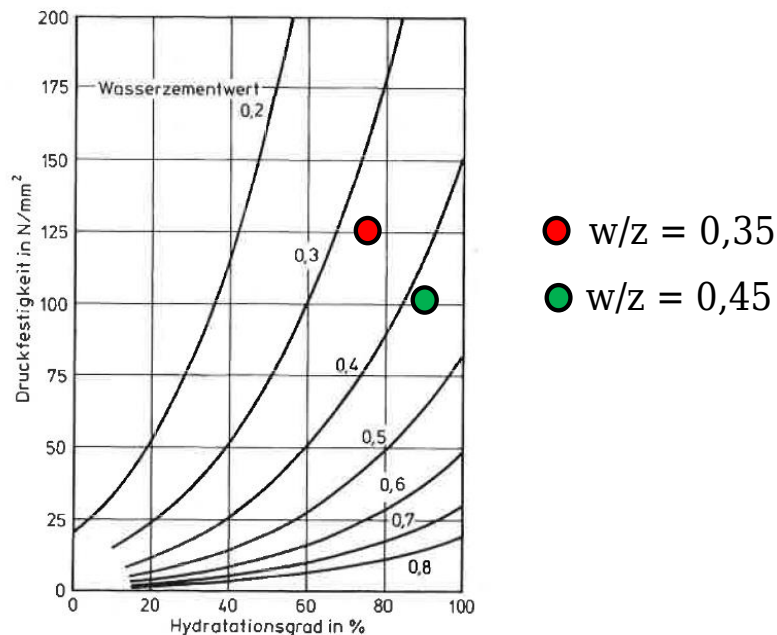


Abbildung 7-3: Abhängigkeit der Zementsteinfestigkeit vom Hydratationsgrad nach GRÜBL et al. und LOCHER

Die Auswertung zeigt, dass sich beide untersuchten Referenzproben in dem zu erwarteten Bereich einordnen. Dies validiert die eigenen Berechnungen und Überlegungen zur Bestimmung des Porenvolumens aus den Ergebnissen der thermischen Analyse. Da sämtliche nachfolgende Entwicklungsschritte zum Reaktionsgrad der Zusatzstoffe in dieser Ausarbeitung auf dem schematisch bestimmten Porenvolumen basieren, war eine positive Validierung dieser Ergebnisse grundlegend.

7.1.3 Hydratationsgrad α_t

Durch die Quantifizierung des Porenvolumens im Zementstein, war eine Auswertung seiner Morphologie dahingehend möglich, dass der unhydratisierte Anteil im betrachteten System identifizierbar wurde (siehe Kapitel 5.5.1). Somit war es möglich, den Hydratationsgrad α_t der untersuchten Proben auf neuartigem Wege zu berechnen. Zur Aufstellung dieser wichtigen Materialkenngröße gibt es alternative Verfahren, mit denen die eigenen Ergebnisse verglichen werden.

Aus der mineralogischen Zusammensetzung des fein gemörserten Zementleims zu einem ausgewählten Betrachtungszeitpunkt kann der verbliebene Gehalt an Klinkerphasen in der Probe durch eine XRD-Analyse bestimmt werden (siehe beispielhaft Abbildung 7-1). Bezieht man diesen Gehalt auf die ursprünglich im unhydratisierten Zement enthaltene Menge an Klinkerphasen, dann lässt sich nach den Vorgaben von SNELLINGS der Hydratationsgrad bestimmen.

Durch die Berechnung des Hydratationsgrades aus den Kenngrößen der durchgeführten XRD-Analyse, eröffnen sich neue Wege für die Validierung der eigenen Ergebnisse der Referenzmischungen. Ein direkter Vergleich zu den ermittelten Werten für den Hydratationsgrad aus dem Hydratationsmodell mit alternativen Berechnungsmethoden aus der Fachliteratur, ordnet die eigenen Ergebnisse ein.

Zudem kann mit einem definierten Wert für den Hydratationsgrad das simplifizierte thermodynamische Modell nach LOTHENBACH in Verbindung mit PARROT & KILLOH genutzt werden, um die Phasenaufteilung im Leim stöchiometrisch errechnet und thermodynamisch simuliert zu bestimmen.

Validierung durch alternative Berechnungsmethoden

Zunächst wird der Hydratationsgrad für beide w/b-Werte der Referenzmischungen aus den Daten der XRD-Analyse auf alternative Weise zu dem vorgestellten Modell berechnet. Daraufhin werden diese Ergebnisse mit den schematisierten sowie mit Kenngrößen für den Hydratationsgrad aus der Fachliteratur gegenübergestellt und vergleichend bewertet.

Um α_t aus den Daten der Abbildung 7-1 bestimmen zu können, bedarf es einiger Erläuterungen der Berechnungsmethodik. Entsprechend den Ausführungen von SNELLINGS wird zur Quantifizierung die Summe der quantifizierten Anteile von den Klinkerphasen C_3S , C_2S , C_3A und C_4AF gebildet. Diese Summe wird ins Verhältnis gesetzt zu den ursprünglich im Ausgangsstoff Zement erhaltenen Klinkerphasen. Dieser besteht zu 97,57 % aus Klinker, was der Abbildung 5-27 entnommen werden kann.

Da der unhydratisierte Zement kein chemisch gebundenes Wasser enthält sowie nicht mit Korund versetzt wurde, müssen keine Schritte zur Umrechnung beziehungsweise Normierung der Resultate durchgeführt werden. Dahingegen müssen die Messwerte der Referenzmischungen nach 56 Tagen die Umrechnungsschritte der Gleichungen (7-1) und (7-2) durchlaufen, bevor Sie ins Verhältnis zu dem ursprünglichen Klinkeranteil gesetzt werden können. Daraus ergibt sich der Hydratationsgrad aus den normierten XRD-Analysen $\alpha_{tXRDNOR}$.

Der Tabelle wurden zusätzlich die Ergebnisse von Berechnungsmethoden der Fachliteratur zum Vergleich beigelegt. Zum einen sind die Überlegungen von COPELAND et al. zu der Entwicklung des Hydratationsgrades α_{tCONO} in Verbindung mit denen von NOTHNAGEL zur Ausbildung der Porenstruktur im Zementstein in Abhängigkeit des w/z-Wertes enthalten. Zum anderen die von FAGERLUND beschriebene Methodik zur Berechnung des Hydratationsgrades α_{tFA} über den Glühverlust einer Zementleimprobe. Beide Berechnungsmethoden der Literatur liefern ähnliche Ergebnisse wie das entwickelte Hydratationsmodell.

Tabelle 7-2: Hydratationsgrad α_t der Referenzsysteme nach 56 Tagen ermittelt mit dem entwickelten Hydratationsmodell, Berechnungen aus der XRD-Analyse und mit alternativen Modellen der Fachliteratur

Übersicht des Hydratationsgrads			
w/b-Wert	Methodik / Quelle	Kenngröße	Hydratisierter Zement [M.-%]
0,35	Hydratationsmodell	$\alpha_{t(t=56)}$	74,74
0,35	XRD	$\alpha_{tXRDNOR (t=56)}$	81,19
0,45	Hydratationsmodell	$\alpha_{t(t=56)}$	84,92
0,45	XRD	$\alpha_{tXRDNOR (t=56)}$	86,14
0,4	[COPELAND/NOTHNAGEL]	$\alpha_{CONOt(t=56)}$	79,5
0,35	[FAGERLUND]	$\alpha_{FAt(t=56)}$	78,6
0,45	[FAGERLUND]	$\alpha_{FAt(t=56)}$	84,04

Die Auswertung zeigt eine sehr gute Übereinstimmung von $\alpha_{tXRDNOR}$ und α_t bei einem w/b-Wert von 0,45 auf. Bei dem niedrigeren Verhältnis von Wasser zu Bindemittel ergibt sich dahingegen eine größere Abweichung der XRD Auswertung zu dem Modell dieser Dissertationsschrift. Jedoch enthält die Probe laut der XRD-Analyse einen relativ hohen Anteil von nicht reagiertem C_3A . Dies ist kritisch zu hinterfragen, da es sich um die Klinkerphase mit der am stärksten ausgeprägten Reaktionsdynamik handelt. Die nicht ausreichend optimierte Phasenidentifikation mit der TOPAS Software könnte die Ursache für die höheren Anteile sein.

Validierung durch ein thermodynamisches Modell

Eine Exceldatei, welche von der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt aus Dübendorf frei zur Verfügung gestellt wird, ermöglicht die Darstellung Zement-Puzzolan-Kalksteinmehl Mischungen in ihrem Hydratationsprozess (siehe Kapitel 2.4.2) [LOTHENBACH]. Dabei erfolgt die Einordnung zunächst in zwei ternäre Diagramme, $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ und $C_3A-CaSO_4-CaCO_3$, und im Anschluss ist die Berechnung einer Phasenaufteilung basierend auf der Massenbilanz möglich. Dabei muss jeweils für den Zement und sämtliche Zusatzstoffe ein Reaktionsgrad beziehungsweise Hydratationsgrad eingegeben werden. Zudem ist eigentlich ein w/z-Wert größer als 0,50 vorgesehen, damit die Reaktionen vollständig ablaufen können und die stöchiometrischen Berechnungen uneingeschränkt Geltung haben.

Die Einordnung des verwendeten Zements in die erwähnten ternären Diagramme, ist den roten Punkten nachfolgender Abbildung 7-4 zu entnehmen. Zur Validierung der vorliegenden Ergebnisse wurde die Oxidzusammensetzung des Zements in das Eingabefenster der Excel Tabelle eingegeben. In Verbindung mit den beiden Kennwerten für $\alpha_{t(t=56)}$ aus dem hier vorgestellten Hydratationsmodell lässt sich die Phasenzusammensetzung berechnen. Die Tabelle gibt eigentlich vor, dass ein w/z-Wert von größer 0,50 einzugeben ist, jedoch finden die Berechnungen der Hydratphasen auch bei den hier untersuchten Werten von 0,35 und 0,45 statt [LOTHENBACH 2018].

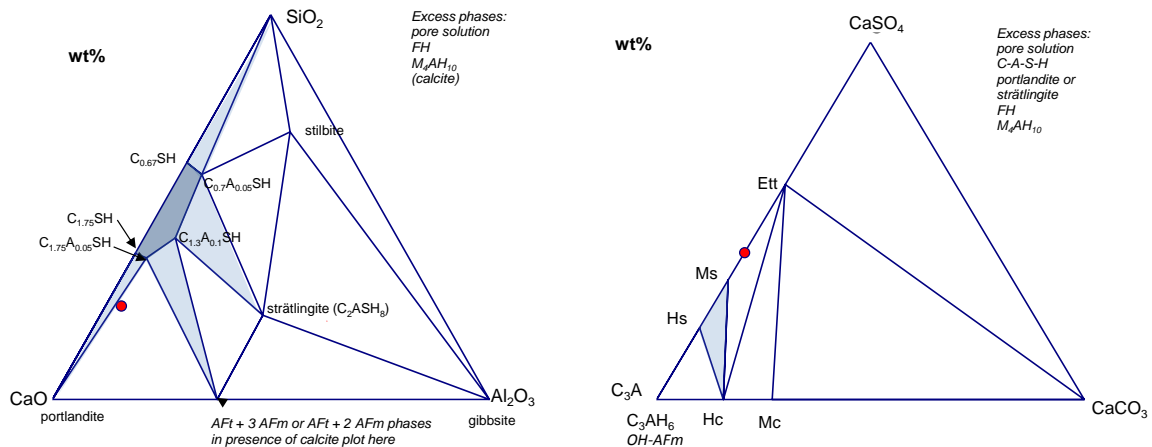


Abbildung 7-4: Einordnung des eingesetzten Zements in die ternären Diagramme nach LOTHENBACH und HERFORT

Zu beachten ist jedoch, dass die Ergebnisse des simplifizierten thermodynamischen Modells in [g/100g hydratisiertem Bindemittel] ausgegeben werden. Dementsprechend muss eine Umrechnung der Werte zum Betrachtungszeitpunkt erfolgen [GEMS WORKSHOP 2014]. Darüber hinaus gibt das Modell zusätzlich zu den CSH Phasen auch Anteile für Sulfatphasen, Ettringit, Carbonate oder Calcite wieder. Diese einzelnen Phasen müssen für einen Vergleich mit dem Modell zu CSH* Phasen zusammengefasst werden.

Die Ergebnisse beider Schematisierungen sind in folgender Tabelle zusammengefasst. Für die Berechnung wurden der ermittelte Hydratationsgrad nach 56 Tagen, die Zementzusammensetzung sowie die untersuchten w/b-Verhältnisse eingegeben. Die Hydratphasen, welche die Excel Datei quantifiziert hat sind in Anhang A2 abgebildet. Als Eingabeparameter dienten der modellierte Hydratationsgrad α_t sowie die Zementzusammensetzung des eingesetzten CEM I 52,5 R.

Tabelle 7-3: Vergleich der modellierten Phasenaufteilung des vorgestellten Hydratationsmodells und des thermodynamischen Modells nach LOTHENBACH et al.

Übersicht der Phasenaufteilung			
w/b-Wert	Modell	Kenngröße	Gehalt [g/100g unhyd. Bindemittel]
0,35	Hydratationsmodell	Ca(OH)_2 (Gehalt) (t=56)	21,98
0,35	Thermodynamisch	Ca(OH)_2 (Gehalt) (t=56)	25,05
0,35	Hydratationsmodell	CSH^* (Gehalt) (t=56)	94,85
0,35	Thermodynamisch	CSH^* (Gehalt) (t=56)	91,72
0,35	Hydratationsmodell	Freies Wasser(Gehalt) (t=56)	6,07
0,35	Thermodynamisch	Freies Wasser(Gehalt) (t=56)	6,72
0,45	Hydratationsmodell	Ca(OH)_2 (Gehalt) (t=56)	23,14
0,45	Thermodynamisch	Ca(OH)_2 (Gehalt) (t=56)	27,37
0,45	Hydratationsmodell	CSH^* (Gehalt) (t=56)	106,86
0,45	Thermodynamisch	CSH^* (Gehalt) (t=56)	92,08
0,45	Hydratationsmodell	Freies Wasser(Gehalt) (t=56)	10,01
0,45	Thermodynamisch	Freies Wasser(Gehalt) (t=56)	12,34

Es zeigt sich, dass das der Validierung dienende thermodynamische Modell tendenziell weniger CSH^* Phasen und im Gegenzug mehr Ca(OH)_2 als das hier vorgestellte Modell prognostiziert. Dennoch liegen die Abweichungen in einem Bereich, welcher die Schematisierung der versuchsbasierten Daten validieren kann. Da die hier durchgeführten Berechnungen auf Versuchsergebnissen beruhen, unterliegen Sie naturgemäß größeren Schwankungen als die numerischen Modelle, deren Simulationsmethodik des Hydratationsprozesses rein auf theoretischen Grundlagen basiert. Im Gegenzug werden sind die Ergebnisse als näher an der Realität einzuordnen, da Schwankungen bei den Materialien und ihrer Zusammensetzung unvermeidbar sind.

7.2 Zusatzstoffmodifiziertes System

Nachdem die unreaktierten Anteile im Zementstein bestimmt werden konnten, war die Zielsetzung dieser Dissertationsschrift, die Aufteilung in nicht reagierten Zusatzstoff und unhydratisierten Zement mit Hilfe eines neu entwickelten Verfahrens zu bestimmen. In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse kritisch hinterfragt und validiert werden.

Dafür wurden wie zuvor bei der Validierung des Referenzsystems die untersuchten Proben auf alternative Weise analysiert. Im Anschluss erfolgte eine Auswertung der Daten mit dem Ziel, Kennwerte für die Phasenaufteilung sowie den ermittelten Hydratationsgrad des Zements und Reaktionsgrad des Zusatzstoffs zu erhalten, um einen direkten Vergleich zur Modellierung zu gewährleisten. Zusätzlich zu dieser versuchsbasierten Validierung erfolgte wie zuvor die Gegenüberstellung der prognostizierten Phasenausbildung mit dem bereits hinreichend beschriebenen auf Massenbilanz basierenden thermodynamischen Modell von LOTHENBACH.

7.2.1 Phasenaufteilung

Zu validieren sind die in Kapitel 6.2.2 vorgestellten Ergebnisse der mit Kalksteinmehl und Silicastaub versetzten Leimmischungen. Um dies zu erreichen, wird die Zusammensetzung der Mischungen in dem Modell nach LOTHENABCH nachgestellt. Daraus kann die Ausbildung der Hydratphasen im Rahmen des Modells prognostiziert werden und ein Vergleich zu den zusatzstoffmodifizierten Systemen erfolgen. Zudem werden die gleichen mit Silicastaub und Kalksteinmehl ergänzten Proben, welche für das Hydratationsmodell ausgewertet wurden, einer XRD-Analyse unterzogen.

Ähnlich der Modellierung ist ebenfalls die Validierung des vorgestellten versuchsbasierten Hydratationsmodells bei den zusatzstoffmodifizierten Systemen durch eine höhere Komplexität gekennzeichnet. Das eigene Modell erlaubt Vorhersagen für die Anteile an unhydratisiertem Zement (CEMUH), unreaktiertem Zusatzstoff (URSCM), freiem Wasser (FW), dem CSH* Phasenanteil (CSH*) sowie dem Anteil an Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Sowohl mit dem vorgestellten thermodynamischen Modell als auch mit der XRD-Analyse können nicht sämtliche dieser Kenngrößen auf ihre Wertigkeit hin überprüft werden.

Das vereinfachte thermodynamische Modell (TM) verlangt zusätzlich zu der Eingabe der chemischen Zusammensetzung von Zement und Zusatzstoff eine prozentuale Aufteilung bezogen auf 100 Gramm Bindemittel. Diese Tatsache entspricht der beschriebenen Vorgehensweise bei der Mischungszusammensetzung (siehe Kapitel 4.2.1) und eignet sich somit wie bei den Referenzmischungen sehr gut für einen Vergleich. Dessen ungeachtet ist es für eine Berechnung in dem Excel Tool notwendig, zusätzlich einen Reaktionsgrad von Zement und Zusatzstoff einzugeben.

Für die Validierung wurden diejenigen Kennwerte eingesetzt, welche das versuchsbasierte Hydratationsmodell als finale Ergebnisse lieferte. Somit kann dargestellt und evaluiert werden, was das rein theoretische und auf Basis der Massenbilanz beruhende Modell für eine Phasenzusammensetzung der Mischungen ausgibt. Die Ergebnisse werden dabei aus Leimzusammensetzungen prognostiziert, welche denen des hier vorgestellten Versuchsprogramms entsprechen, und deren Wertigkeit für Reaktionsgrad beziehungsweise Hydratationsgrad dem versuchsbasierten Schematisierungen des Hydratationsmodells entnommen worden sind.

Dementsprechend können die Phasenaufteilung und das freie Wasser im System miteinander vergleichend bewertet werden, jedoch ist hierfür der Grad des Reaktionsfortschritts ein Eingabeparameter und somit nicht durch das Modell (TM) zu validieren. Sämtliche Ausgabewerte sind in Anhang A2 als Auszug der Tabelle dargestellt. Diese Werte müssen in Abhängigkeit des gewählten w/z-Werts und des freien Wassers im System umgerechnet werden [GEMS WORKSHOP 2014], um in der Einheit g/100g unhydratisiertem Bindemittel wiedergegeben zu werden.

Desgleichen müssen die eigenen Ergebnisse der volumetrischen Phasenaufteilung aus Kapitel 6.2.2 auf die aufgeführte Vergleichsbasis umgerechnet werden. Dafür

wird lediglich der Volumenanteil in Gramm (Kenngröße m_{SCM}) umgerechnet.⁴¹ Im Anschluss bezieht sich dieser Wert auf das Leimvolumen, welches sich aus 100 g Bindemittel in Abhängigkeit der Austauschrate ϕ bei dem entsprechenden w/b-Wert ergibt (Berechnung nach Gleichung (5-18)).

Die zugehörigen graphischen Auswertungen der Phasenidentifikation und deren Quantifizierung aus den röntgenpulverdiffraktometrischen Analysen können zur nachvollziehbaren Berechnung der Kennwerte, aufgeführt in den Tabelle 7-4/Tabelle 7-5⁴², dem Anhang A3 entnommen werden. Die Werte sind dafür erneut um den Anteil an Korund und das chemisch gebundene Wasser entsprechend den Gleichungen (7-1) und (7-2) zu bereinigen. Zusätzlich ist zu beachten, dass die mit Zusatzstoff modifizierten Proben, entsprechend ihrer Leimzusammensetzung, einen geringeren Anteil an Zement besitzen.

Für den Vergleich zu dem eigenen Modell ist zu beachten, dass für die Mischungen mit Kalksteinmehl eine Identifikation des nicht reagierten Zusatzstoffs möglich ist. Dies ist durch die kristalline Struktur von CaCO_3 (Calcite) zu begründen. Für Zusatzstoffe oder Phasen mit einer amorphen Struktur kann diese Quantifizierung dahingegen nicht erfolgen. Demzufolge kann weder ein direkter Vergleich zu den Anteilen an den definierten CSH*-Phasen noch zu den bekannten CSH-Phasen erfolgen. Ebenso kann einer XRD-Analyse keine Information über im System befindliches freies Wasser entnommen werden.

Tabelle 7-4: Ergebnisübersicht der Phasenverteilung der mit Kalksteinmehl versetzten Proben nach 56 Tagen Reaktionszeit

Phasenverteilung im Zementstein, Proben mit Kalksteinmehl, w/b=0,35 und t=56 Tage [g/100g unhyd. Bindemittel]																		
Austauschrate ϕ [%]	3			5			10			20			30			40		
Art der Berechnung	HM	TM	XRD	HM	TM	XRD	HM	TM	XRD	HM	TM	XRD	HM	TM	XRD	HM	TM	XRD
Phasentyp	035-L-03SH			035-L-05SH			035-L-10SH			035-L-20SH			035-L-30SH			035-L-40SH		
CEMUH t=56	22,7	k.A.	18,0	21,6	k.A.	15,5	18,9	k.A.	12,9	13,7	k.A.	9,4	8,9	k.A.	6,7	4,6	k.A.	4,8
URSCM t=56	2,8	2,9	3,6	4,5	5,2	3,0	9,8	10,7	8,0	20,9	20,7	16,7	31,9	29,9	25,4	39,4	38,2	34,2
FW t=56	6,1	5,7	k.A.	6,3	6,0	k.A.	7,0	6,9	k.A.	8,7	8,5	k.A.	11,9	10,2	k.A.	13,5	11,9	k.A.
CSH* t=56	86,4	91,5	k.A.	86	89,4	k.A.	88,1	84,3	k.A.	80,4	75,0	k.A.	72,9	66,1	k.A.	68,0	57,8	k.A.
Ca(OH) ₂ t=56	20,5	24,8	19,0	22,5	24,2	18,0	21,7	23	18,9	19,7	20,8	16,1	16,9	18,5	14,1	15,3	17,6	12,5

Die Anteile an unhydratisiertem Zement (CEMUH), welche aus der XRD-Analyse abgeleitet werden, sind tendenziell immer etwas geringer als die des Hydratationsmodells. Gleiches ist bei den Anteilen an Kalksteinmehl (URSCM) zu beobachten. Betrachtet man die Ergebnisse der Phasenquantifizierung, dann wird ersichtlich, dass ein wachsender Kalksteinmehlgehalt zu einem ebenso ansteigenden Hydrotalkitanteil $[\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ führt. Das Carbonat des Kalksteinmehls regt die Bildung dieses Minerals nachweislich an.

Dies offenbart eine mögliche Schwäche des hier vorgestellten Hydratationsmodells, welches eine Wasserbindung des Zusatzstoffs lediglich durch Reaktivität oder Puzzolanität unterstellt. Ergab entweder der Puzzolanitätsfaktor F_{PZ} oder der Reaktivitätsfaktor F_{RE} den Wert 0, dann wurde dem Zusatzstoff kein Wasserbindungsvermögen zugesprochen. Werden die Ergebnisse der XRD-Analyse zu

⁴¹ Multiplikation mit der Dichte des betrachteten Stoffs entsprechend Gleichung (5-12)

⁴² Aufgeführt in der Spalte XRD

Grunde gelegt, dann würde eine weitere Art der Wasserbindung des Zusatzstoffs außerhalb der schematisierten Möglichkeiten stattfinden.

Zuvor wurde die Ausbildung zusätzlicher CSH* Phasen durch Kalksteinmehlzugabe oder allgemein durch die Systemergänzung mit Feinpartikeln auf die bereits erläuterten Inseleffekte zurückgeführt. Wird dahingegen die Bildung von Hydrotalkit unterstellt, dann läge eine Wasserbindung des Zusatzstoffs in der Art vor, dass ein weiterer Faktor zur Berechnung notwendig werden würde, um dieses Wasserbindungsvermögen berücksichtigen zu können. Die Ergebnisse würden sich durch diese Modifikation des Modells entsprechend denen der XRD-Analyse annähern. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf.

Diese weitere Notwendigkeit an wissenschaftlichen Untersuchungen zeigt sich ebenfalls durch die Feststellung, dass die eigenen Ergebnisse durch das simplifizierte thermodynamische Modell nach LOTHENBACH im Groben bestätigt werden können. Auch hier sprechen die modellierten Ergebnisse für ein inertes Verhalten von Kalksteinmehl. Dies wird dadurch erkennbar, dass die quantifizierten Anteile an Kalksteinmehl pro 100 g Bindemittel immer im Bereich der zugegebenen Menge liegen. Zudem entspricht der sich ergebende Anteil an Hydrotalkit bei Rückrechnung immer dem der Referenzmischung. Somit ist hier keine Interaktion zwischen dem Kalksteinmehlgehalt und dem Phasenanteil an Hydrotalkit erkennbar.

Die vorgestellten Überlegungen und Berechnungen zur Bestimmung des Anteils an freiem Wasser im ausgehärteten Leimsystem aus Kapitel 6.1.1 können durch das thermodynamische Modell validiert werden. Die Massen an Ca(OH)_2 und CSH* Phasen des Zementsteins sind im niedrigen Zusatzstoffdosierungsbereich des TM höher ausgeprägt. Dieses Verhältnis dreht sich jedoch im Falle der CSH* Phasen ab einer Austauschrate von 10 Prozent um.

Das versuchsbasierte Hydratationsmodell bietet sowohl gegenüber des thermodynamischen Modells als auch gegenüber der XRD-Analyse Zusatzinformationen über die Zementsteinmorphologie. Die gilt zumindest für das hier verfolgte Ziel einer simplifizierten Phasenbetrachtung und für die Beurteilung der Zusatzstoffreaktivität. Keines der beiden Vergleichssysteme widerspricht den eigenen Ausführungen für mit Kalksteinmehl modifizierte Proben, aber kann diese weiterführend effizient ergänzen. Damit könnte das Hydratationsmodell zukünftig um weitere Faktoren zur Wasserbindung ergänzt und die Berechnungsmethodik erweitert werden.

Fortsetzend soll zum Abschluss dieses Kapitels, zusätzlich zu dem als inert eingestuften Kalksteinmehl, nun die Validierung der prognostizierten Phasenaufteilung für den stark reaktiven Silicastaub erfolgen. Die Vorgehensweise bleibt dabei gegenüber den zuvor aufgeführten Erläuterungen unverändert und bedient sich den beiden Analyseinstrumenten TM und XRD. Tabelle 7-5 gibt einen Überblick über die Phasenaufteilung.

Tabelle 7-5: Ergebnisübersicht der Phasenverteilung der mit Silicastaub versetzten Proben nach 56 Tagen Reaktionszeit

Phasenverteilung im Zementstein, Proben mit Silicastaub, w/b=0,35 und t=56 Tage [g/100g unhyd. Bindemittel]																		
Austauschrate ϕ [%]	3			5			10			20			30			40		
Art der Berechnung	HM	TM	XRD	HM	TM	XRD	HM	TM	XRD	HM	TM	XRD	HM	TM	XRD	HM	TM	XRD
Phasentyp	035-L-03S			035-L-05S			035-L-10S			035-L-20S			035-L-30S			035-L-40S		
CEMUH $t=56$	28,8	k.A.	22,0	31,5	k.A.	26,3	36,8	k.A.	27,5	43,4	k.A.	33,1	45,5	k.A.	37,3	44,2	k.A.	36,2
URSCM $t=56$	0,2	k.A.	k.A.	1,4	k.A.	k.A.	5,2	k.A.	k.A.	12,6	k.A.	k.A.	24,5	k.A.	k.A.	34,9	k.A.	k.A.
FW $t=56$	6,6	7,9	k.A.	5,1	9,6	k.A.	5,2	14,8	k.A.	3,1	23,7	k.A.	3,2	35,1	k.A.	2,1	41,8	k.A.
CSH* $t=56$	87,2	97,9	k.A.	90,8	98,2	k.A.	90,7	95,2	k.A.	94,5	90,4	k.A.	89,6	64,8	k.A.	89,7	44,8	k.A.
Ca(OH) ₂ $t=56$	20,9	22,8	16,2	18,5	19,6	14,7	13,9	12,9	10,5	8,8	0,0	4,3	4,7	0,0	1,7	2,0	0,0	0,5

Bei dem puzzolanischen Stoff Silicastaub ist eine Ausgabe des nicht reagierten Anteils ähnlich dem Zement mit dem thermodynamischen Modell nicht möglich, da für diesen reaktiven Stoff, im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen Kalksteinmehl, ein Reaktionsgrad als Parameter einzugeben ist.

Aufgrund der hohen Partikelfeinheit und dem ausgeprägten Wasserbindungsvermögen von Silicastaub, wird in der Auswertung ersichtlich, welche Grenzen das thermodynamische Modell in der vorliegenden Form besitzt. Wie bereits zuvor erläutert, ist es durch die zugrundeliegende Massenbilanz eingeschränkt für den Fall, dass sämtliches Wasser im System verbraucht wurde [LOTHENBACH 2018]. Bei den hier untersuchten hohen Austauschraten von Zement durch Silicastaub und gleichzeitig einem w/b-Wert von lediglich 0,35, wird dieser Grenzwert schnell unterschritten. Dies spiegelt sich insbesondere in den zu hohen Werten für das freie Wasser im System wieder, welche teilweise sogar höher liegen als der dem System überhaupt zugegebene Wasseranteil.

Bei einem Gehalt von mehr als 10 Prozent Silicastaub im Leimsystem gibt das TM keinen Portlanditgehalt mehr aus (siehe Anhang A2). Dies widerspricht sowohl den XRD-Analysen als auch den Prognosen des Hydratationsmodells. Ebenso fällt der Anteil an CSH* Phasen bei höheren ϕ rapide ab. Es bleibt festzuhalten, dass die eigenen Ergebnisse in diesem Fall nur unzureichend validiert werden können. Der ungewöhnlich hohe Anteil eines extrem feinen Zusatzstoffs bei gleichzeitig niedrigem w/b-Wert ist für das thermodynamische Modell ungeeignet. Hier zeichnet sich ein großer Vorteil der versuchsbasierten Berechnungsweise gegenüber den rein theoretischen Modellen ab, da die Daten einer Versuchsauswertung entnommen werden und dies ist für sämtliche Randbedingungen möglich.

Die Auswertung der XRD-Analysen (Anhang A3) liefert wie bereits zuvor tendenziell niedrigere Resultate für den nicht hydratisierten Zement CEMUH und für den Gehalt an Portlandit Ca(OH)₂. Der nicht reagierte Anteil an Silicastaub kann leider nicht quantitativ bestimmt werden, da es sich dabei um amorphe Strukturen des Siliciumdioxid handelt. Folgerichtig wird dieser zusammen mit den CSH Phasen als amorpher Anteil zusammengefasst und bestimmt, kann jedoch nicht URSCM direkt zugeordnet werden.

Die Ergebnisse lassen auf einen geringeren Anteil an nicht reagiertem Bindemittel schließen als er im Hydratationsmodell berechnet worden ist. Begründbar könnte diese Abweichung durch eine zuvor bewusst getroffene Annahme zur vereinfachten Berechnung sein. Die angenommene Dichte für die CSH* Phasen entspricht einem mittleren Kennwert und setzt sich nach ROOSZ et al. mit folgender Formel

$\text{Ca}_{1.0}\text{SiO}_{2.6782}(\text{OH})_{0.6436}:0.8771\text{H}_2\text{O}$ stöchiometrisch zusammen. Bei exakter Berechnung ergibt sich ein Wert von $\rho_{\text{CSH}} = 2,358 \text{ g/cm}^3$, was dem angenommenen Wert des Modells sehr nahe kommt. Dahingegen werden in dieser aktuellen Ausarbeitung [ROOSZ et al.] CSH-Phasen, welche sich aus einer puzzolanischen Reaktion ergeben, über $\text{Ca}_{0.7}\text{SiO}_{2.4252}(\text{OH})_{0.5496}:0.689\text{H}_2\text{O}$ berechnet und mit einer Dichte von $\rho_{\text{CSH}} = 2,291 \text{ g/cm}^3$ angegeben.

Steigt somit der Anteil an Phasen, welche sich aus der puzzolanischen Reaktion gebildet haben, dann ist deren Volumen eigentlich größer als in dem vereinfachten Hydratationsmodell angenommen. Somit ergäbe sich bei Einsatz eines stark reaktiven Stoffs wie Silicastaub ein kleineres Volumen für die nicht hydratisierten Anteile im System. Hier kann ebenfalls ein noch ausstehender Bedarf an weiteren Forschungsarbeiten identifiziert werden. Indes zeigt das Modell eine hinreichende Ergebnissenauigkeit zur angestrebten Beurteilung der Reaktivität von Zusatzstoffen auf.

7.2.2 Reaktionsgrad β_t und Hydratationsgrad α_t

Final ist in diesem Kapitel eine Überprüfung der prognostizierten Reaktivitätsgrade des Hydratationsmodells mit einer Vergleichsmessung (XRD-Analyse) und einem aktuell in der Fachliteratur vorgestellten Verfahren [RODRIGUEZ et al.] durchgeführt worden.

Für eine Überprüfung des Reaktivitätsgrades von Zement wurden lediglich die bereits zuvor dargestellten Ergebnisse aus Tabelle 7-5 in die Formel zur Berechnung des Hydratationsgrads α_t aus Gleichung (6-22) eingesetzt. Die graphische Auswertung ist Abbildung 7-5 zu entnehmen. Eine mögliche Begründung für den tendenziell höheren Hydratationsgrad des Zements wurde bereits in den Ausführungen zur Phasenausbildung gegeben.

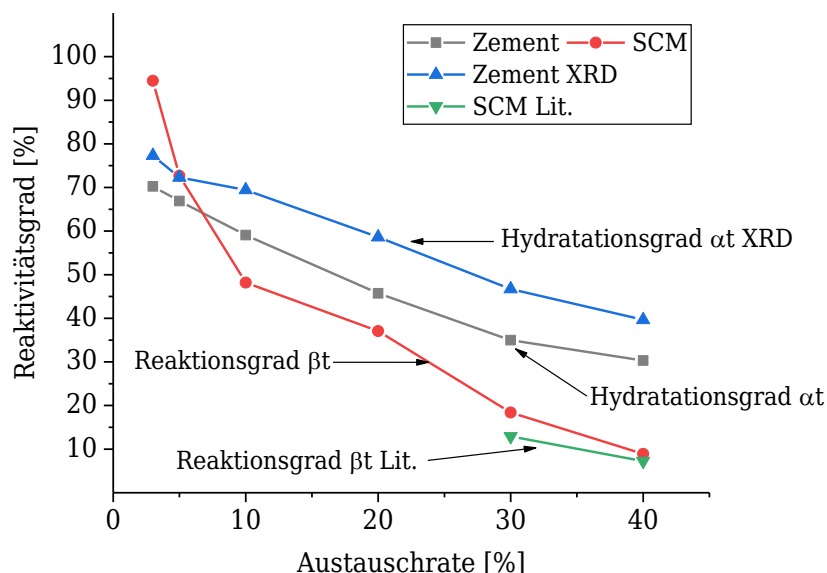


Abbildung 7-5: Validierung der Reaktivitätsgrade für mit Silicastaub modifizierte Mischungen, w/b-Wert 0,35, Betrachtungszeitpunkt 56 Tage

Den Ausführungen von RODRIGUEZ et al. entsprechend ist eine Quantifizierung derjenigen CSH-Phasen möglich, welche durch eine puzzolanische Reaktion

entstanden sind. Dies ist über den Anteil an β -Wollastonit möglich, welches in einem Temperaturbereich von 790 bis 850 °C aus den CSH-Phasen kristallisiert, die aufgrund ihres niedrigen C/S-Verhältnisses durch puzzolanischen Reaktion entstanden sind und somit dieser zugeordnet werden können.

Entsprechend kann der Peak aus der thermogravimetrischen Analyse, welcher diese exotherme Reaktion abbildet, flächenmäßig ausgewertet werden und über die freigesetzte Enthalpie quantifiziert werden. Damit dieser Peak jedoch der puzzolanischen Reaktion zugeordnet werden kann, ist nach RODRIGUEZ et al. insbesondere zu beachten, dass er sich exakt in dem angegebenen Temperaturbereich befindet. Ist dies nicht der Fall, kann keine eindeutige Zuordnung zu der puzzolanischen Reaktion erfolgen, da das zugehörige C/S-Verhältnis ein höheres ist.

Bei den hier zu validierenden Proben mit Silicastaub und einem w/b-Wert von 0,35 befand sich der beschriebene Peak lediglich bei zwei Mischungen in dem besagten Zieltemperaturbereich (siehe Kurven in Anhang A1). Bei den Austauschraten von 30 beziehungsweise 40 Prozent konnten die thermischen Analysekurven die Vorgaben einhalten.

Die Werte für die Proben 0,35-L-30S-56Tage (69,9 J/g) und 0,35-L-40S-56Tage (53,68 J/g) wurden nach der bekannten Normierungsprozedur auf 100 Gramm Bindemittel umgerechnet. Über die von RODRIGUEZ et al. vorgegebenen molaren Gewichte für entsprechende Temperaturbereiche und C/S-Verhältnisse⁴³ konnte umgerechnet werden, wie viel Gramm des Puzzolans reagiert hat. Entsprechend konnte der Reaktionsgrad β_t validiert werden und die Ergebnisse sind graphisch dargestellt (siehe Abbildung 7-5).

Die Resultate sind tendenziell etwas geringer als die des vorgestellten versuchsbasierten Hydratationsmodells. Insgesamt scheint sich zu bestätigen, dass die Zusatzstoffreaktivität im eigenen Modell etwas zu hoch und im Gegenzug die Zementreaktivität von dem Modell zu niedrig eingestuft wird. Aus den bereits aufgeführten Gründen, der in dieser Ausarbeitung getroffenen Dichteannahme für die CSH* Phasen, lässt sich dies jedoch nachvollziehen.

⁴³ In den Ausführungen von RODRIGUEZ et al., sind diese Werte der Tabelle 1 zu entnehmen.

8 Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

Zusammenfassend werden im Folgenden die gewonnenen Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit dargestellt. Hierbei soll in Kurzform ein Bezug zwischen den Ergebnissen und den ursprünglich identifizierten Problemstellungen (Kapitel 1.1) sowie den daraus formulierten Zielen (Kapitel 1.2) hergestellt werden. Dies geschieht mit Hilfe der aufgestellten Forschungshypothese (Kapitel 3) dieser Promotionsarbeit, welche basierend auf dem Stand des Wissens (Kapitel 2 Grundlagen und Literatursichtung) den gewählten Lösungsansatz zur Erreichung des Forschungsziels erläutert. Die verschiedenartigen untersuchten Materialien sowie die zugehörigen Untersuchungsmethoden, sind ausführlich in Wort und Bild dem Kapitel 4 zu entnehmen. Im Anschluss erfolgte die Auswertung der Versuchsergebnisse unter Zuhilfenahme stöchiometrischer Rechenmethoden und die Modellierung des kumulierten Porenvolumens im Zementstein (Kapitel 5). Darauf aufbauend wurde ein versuchsbasiertes Hydratationsmodell entwickelt, dessen Prognosemöglichkeiten der Phasenausbildung im ausgehärteten Zementstein in Kapitel 6 vorgestellt wird, und welches zum Abschluss der Ausarbeitung einer Validierung unterzogen wurde (Kapitel 7).

Die praktische Relevanz von Zementersatzstoffen, wie sie in dieser Ausarbeitung untersucht worden sind, wird durch ihre positiven Einflüsse auf die Eigenschaften von frischen und ausgehärteten Betonen global immer größer. Regelmäßig entsteht durch die Zugabe von Zusatzstoffen, neben besagter Verbesserung von Materialkennwerten, ein Vorteil gegenüber den rein zementgebundenen Systemen im Bereich der Wirtschaftlichkeit, der Ökobilanz und bezüglich der Lebensdauer beziehungsweise für die Dauerhaftigkeit von Beton.

Der Einsatz von SCMs erfolgt oftmals nicht in einer effizienten Art und Weise direkt durch die Beton produzierenden Unternehmen, sondern in Form von durch die Zementindustrie vorgefertigten Kompositzementen oder Compounds. Somit geht ein Großteil der Möglichkeiten verloren, den Werkstoff Beton effektiv und individuell auf sein Einsatzgebiet anzupassen. Bedingt durch eine entsprechende Verankerung in den gültigen Regelwerken, erfolgt eine Verwendung der zementersetzenden Stoffe ohne die Ermittlung eines Gesamtwirkungsgrades oder die Feinabstimmung auf das Einsatzgebiet des späteren Bauteils und dessen Umwelteinwirkungen. Dahingegen basiert die Beurteilung, ob ein Zusatzstoff einen Nutzen besitzt, oftmals lediglich auf einer Veränderung von gemessenen Materialeigenschaften, wie Festigkeiten oder Konsistenz, des Gesamtsystems Beton.

Ziel dieser Dissertationsschrift war es, einen neuen Weg innovativen für die Beurteilung von Zusatzstoffen anhand ihrer Reaktivität zu finden. Diese Reaktivität definiert sich im Rahmen der vorliegenden Ausarbeitung durch die Fähigkeit eines SCM, in einem zementgebundenen System Einfluss auf die Morphologie des Zementsteins zu nehmen. Veränderungen des ausgehärteten Zementleims sollten jedoch nicht durch die Bestimmung physikalischer Kennwerte und deren experimentell festgestellter Abwandlung durch Zusatzstoffzugabe erfolgen. Vielmehr dienen stöchiometrische Berechnungen sowie Betrachtung von Massen- und Volumenkonstanz zur Beurteilung der Phasenausbildung. Dies soll eine

Steigerung im Verständnis über die eigentlichen Ursachen für Veränderungen physikalischer Kennwerte bewirken, anstatt nur die Veränderung selbst festzustellen und deren Intensität auszuwerten.

Die Sichtung und Auswertung der Fachliteratur diene nicht alleinig der Darstellung und Erläuterung von Reaktionsmechanismen des Zements und der untersuchten Zusatzstoffe. Dieses Grundlagenverständnis ist Voraussetzung, um die darauf aufbauenden Überlegungen bei der Schematisierung des Porenvolumens sowie des Hydratationsmodells nachzuvollziehen. Ein weiterer Fokus der Recherche lag auf der Sichtung und Bewertung existierender Modelle zur Vorhersage von Hydratationsprozessen sowie gängigen Methoden zur Bestimmung von Reaktivitätskennzahlen.

Die Abgrenzung der eigenen Forschungsarbeit zum Stand des Wissens ist durch die Berechnung und Schematisierung auf nicht rein theoretischen Grundlagen, sondern auf versuchsbasierten Resultaten, deutlich herausgestellt. Gerade im Hinblick auf die natürlichen Rohstoffe, welche den Ausgangspunkt fast aller Zusatzstoffe und ebenso des Zementes darstellen, ist der Einbezug von Versuchsdaten für eine fundierte Prognose von großer Wichtigkeit. Aus Autorensicht können dadurch die naturgemäß existierenden Schwankungen bei der Materialzusammensetzung besser berücksichtigt werden als bei rein theoretischen Rechnungen.

Die hier geschaffene Datenbank der Versuchsergebnisse setzt sich aus acht untersuchten Zusatzstoffen mit jeweils zwei unterschiedlichen Verhältnissen von Wasser zu Bindemittel im Leimsystem zusammen. Die Austauschrate ϕ von Zement durch SCM wurde jeweils in sechs Teilschritten bis zu 40 Prozent vollzogen. Eine Ausnahme bildete dabei Hüttensand, welcher aufgrund seiner besonderen chemischen Zusammensetzung bis zu 95 Prozent dosiert wurde. Da sämtliche Mischungen zu jeweils sechs Betrachtungszeitpunkten auf ihre Veränderungen bei der Phasenzusammensetzung des Zementsteins hin untersucht worden sind, ergibt sich ein Datenpool von über 600 im Mikrolabor untersuchter Leimproben.

Die ausführliche Darstellung und Erläuterung der Systematik bei der Versuchsauswertung besitzt einen hohen Stellenwert in dieser Dissertationsschrift, da sie das Fundament für die Entwicklung des vorgestellten Hydratationsmodells bildet. Der beschrittene Weg zum Entwurf dieses Modells kann als ein dreistufiger Prozess beschrieben werden.

Zunächst erfolgte eine Zusammenführung der Ergebnisse aus den pyknometrischen Dichtemessungen mit den stöchiometrisch rückgerechneten Phasenquantifizierungen, welche den Auswertungen der thermogravimetrischen Analysen entnommen wurden. Mit Hilfe einer schematischen Betrachtungsweise zur Entwicklung der Zementsteinmorphologie über die Hydratationsdauer hinweg, wurde ein neuartiger Weg aufgezeigt, um das Porenvolumen im ausgehärteten Zementstein zu berechnen. Der zweite Prozessschritt erweiterte das Phasenmodell und baute es dahingehend aus, dass eine anteilige Identifikation und Bezifferung der nicht reagierten Anteile möglich wurde. Dies konnte durch die Einbeziehung der molaren Massen / Volumen in Kombination mit existierenden physikalischen

und chemischen Gesetzmäßigkeiten erreicht werden. Für die rein zementgebundenen Referenzsysteme konnten dadurch wichtige Materialparameter wie Hydratationsgrad des Zements, Porenvolumen und Druckfestigkeiten des Zementsteins prognostiziert werden. Der dritte und abschließende Prozessschritt analysiert die mögliche Aufteilung der nicht in Reaktion gegangenen Feststoffe in unhydratisierten Zement sowie nicht reagierten Zusatzstoff. Dafür wurden bereits ausgewertete Daten zur Einstufung der Reaktivität und Puzzolanität der Zusatzstoffe genutzt und Berechnungsfaktoren bestimmt. Diese sind in Kombination mit einer experimentell gestützten Festlegung der Veränderung des Wasseranspruchs durch Zusatzstoffzugabe berechnet. Der Weg einer versuchsbasierten Modellierung wurde entsprechend in allen drei Teilprozessen und somit von Anfang bis Ende konsequent umgesetzt. Abschließend ist eine Abschätzung der Effizienz eines Zusatzstoffs im zementgebundenen System möglich und das formulierte Forschungsziel ist erreicht worden.

Viele innovative Pfade und neue wissenschaftliche Vorgehensweisen sind in dieser Arbeit verfolgt worden. Aufgrund dessen ist eine umfangreiche Validierung der Ergebnisse mit einem rein theoretisch rechnenden thermodynamischen Modell sowie mit alternativen Auswertungsmethoden durchgeführt worden. Die kritische Auseinandersetzung mit den erzielten Resultaten rundet diese Forschungsarbeit ordnungsgemäß ab.

8.2 Fazit und Ergebnisdiskussion

Mit dem präsentierten versuchsbasierten Hydratationsmodell konnte eine Schnittstelle zwischen theoretischer Modellierung und Versuchsergebnissen der Mikrostrukturanalyse entsprechend der eigenen Zielsetzung geschaffen werden. Das Modell ist in der Lage aus thermogravimetrischen Untersuchungen eine Verbindung zu den Dichtewerten des zugehörigen Zementsteins zu schaffen. Dadurch wird das kumulierte Porenvolumen zum Betrachtungszeitpunkt sowohl für rein zementgebundene als auch für Zusatzstoffmodifizierte Leime bestimmt. Des Weiteren kann der nicht reagierte Feststoffanteil im System berechnet werden und durch weiterführende Algorithmen im Hydratationsmodell in Zusatzstoff und Zementbestandteil aufgeteilt werden. Dadurch ergeben sich der Hydratationsgrad des Zements α_t und der Reaktionsgrad des Zusatzstoffs β_t .

Die wichtigsten Eigenschaften, Möglichkeiten und Einschränkungen des Modells sowie die grundlegenden Randbedingungen des Modellierungsansatzes dieser Promotionsarbeit seien in den folgenden Bemerkungen stichpunktartig festgehalten:

- Die präsentierte Systematik zur Normierung der Versuchsergebnisse aus den thermogravimetrischen Analysen begründet sich durch die Wahl der Stoppmethodik für den Hydratationsfortschritt sowie deren festgestellten Einfluss auf die Verläufe der Analysekurven. Das Verständnis ist wichtig für die Nachvollziehbarkeit aller folgenden Ergebnisse (Kapitel 4).
- Das Modell basiert auf Versuchsergebnissen und bedient sich anschließend theoretischer Berechnungsmethoden zur Schematisierung.

- Der Begriff der CSH* Phasen wurde in dieser Ausarbeitung definiert und ist eine simplifizierte Betrachtungsweise, um weiterführende Informationen über die Phasenaufteilung im Zementstein zu erhalten.
- Das kumulierte Porenvolumen wird durch Einbeziehung der Zementsteindichte berechnet, welche durch Gaspyknometrie bestimmt wurde.
- Die Art des Zusatzstoffes und dessen Reaktionsmechanismus sind irrelevant, um in dem vorgestellten Modell ausgewertet zu werden, und dadurch den Einfluss auf die Morphologie des ausgehärteten Zementleims zu quantifizieren. Dies ermöglicht eine Bewertung und Einordnung bisher unbekannter SCMs mit einem nicht definierten Reaktionsmechanismus.
- Zur Berechnung des molaren Volumens der CSH* Phasen wurde eine mittlere Oxidzusammensetzung unterstellt.
- Die Basis der Zementstein Modellierung bezieht sich immer auf Leim, der sich aus 100 Gramm Bindemittel zusammensetzt.
- Obwohl die Ergebnisse sich meist auf 56 Tage beziehen, funktioniert das Modell auch für jeden anderen beliebigen Betrachtungszeitpunkt, für den Untersuchungsergebnisse vorliegen.
- Das Modell kann den Calciumhydroxidgehalt, CSH* Phasen, das kumulierte Porenvolumen, den Anteil an hydratisiertem Zement, an unhydratisiertem Zement, freiem Wasser, Schrumpfporen, an reagiertem Zusatzstoff und unreaktierten Zusatzstoff vorhersagen.
- Der Wasseranspruch verändert sich durch steigende Austauschraten ϕ nachweislich. Zur Bezifferung dieser Veränderungen wurde der Punkte Versuch durchgeführt und die Resultate zur Identifizierung des Wasserbindungsvermögens im Modell integriert.
- Wurde entweder der Puzzolanitätsfaktor oder der Reaktivitätsfaktor zu dem Kennwert 0 berechnet, dann wurde keine Wasserbindung des Zusatzstoffes unterstellt.
- Veränderte Verhältnisse von Wasser zu Zement durch Zusatzstoffzugabe wurden durch die Hydratationsgradfunktion prognostiziert.
- Die anteilige Zuordnung des nicht reagierten Anteils auf Zusatzstoff und Zement orientiert sich an der Anrechenbarkeit auf den w/z-Wert, bekannt aus der Betontechnologie.
- Der Hydratationsgrad α_t des Zements und der Reaktionsgrad β_t des Zusatzstoffs sind die finalen Ausgabeparameter des vorgestellten Hydratationsmodells. Sie ermöglichen eine Aussage über die Effektivität und Reaktivität eines Zusatzstoffs im zementgebundenen System.

8.3 Weiterer Forschungsbedarf und Ausblick

Die vorliegende Ausarbeitung verfolgte nicht das Ziel einer numerischen Umsetzung des vorgestellten versuchsbasierten Hydratationsmodells. Vielmehr sollten die Berechnungsalgorithmen dargestellt und im Detail erläutert werden, was durch die etappenweise fortgeschriebenen Flussdiagramme dieser Ausarbeitung verständnisnah geschehen ist. Dadurch werden sämtliche, teilweise komplexe, Sachverhalte nachvollziehbar und die gewählte Vorgehensweise ist begründet. Dennoch würde sich das Modell hervorragend für eine software-gestützte Umsetzung eignen, aufgrund seiner schematischen Grundstruktur. Aus

Autorensicht könnte dies eine sinnvolle und logische Weiterentwicklung der Ergebnisse dieser Forschungsarbeit sein.

Im Zuge der ausführlichen Validierung der vorliegenden Forschungsergebnisse konnte aufgezeigt werden, dass die Quantifizierung der Menge an Wasserbindung eines Zusatzstoffs durch die gewählte Definition von Reaktivität oder Puzzolanität große Bereiche abdecken kann, jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit besitzt. Die gewählte Vorgehensweise beruht auf dem k-Wert Ansatz, bekannt aus der Betontechnologie, der ebenfalls durch die Einbeziehung von Kenntnissen über die Reaktivität verbessert werden könnte. Um die Funktionsweise von Zusatzstoffen im Modell noch effektiver abbilden zu können, sollten die beiden Faktoren um weitere Kennwerte ergänzt werden, sodass eine Differenzierung der zusammengefassten Wasserbindung der CSH*-Phasen möglich ist.

Finden die Ergebnisse dieser Ausarbeitung gezielt in den Bereichen der thermodynamischen Modellierung Verwendung, dann können die gewonnen Erkenntnisse bestehende Modelle sicherlich sinnvoll ergänzen. Die getroffenen Annahmen zur Simplifizierung könnten in weiterführenden Forschungsarbeiten wieder ihrer ursprünglichen Komplexität zugeführt werden. Dadurch werden weiterführende Informationen generiert, um zu mehr Flexibilität und Genauigkeit des Hydratationsmodells zu führen. Insbesondere eine Unterscheidung der ungleichen Dichten für die verschiedenartig zusammengesetzten CSH-Phasen ist ein äußerst interessantes Forschungsthema mit hohem Potenzial zur Ergänzung des Modells.

Diese Dissertationsschrift konnte aufzeigen, dass eine Bewertung von Zusatzstoffen anhand ihrer Reaktivitätseigenschaften mit dem versuchsbasierten Hydratationsmodell möglich ist. Somit wird in Aussicht gestellt, Zusatzstoffe effizienter und auf ihre Einsatzgebiete abgestimmt einzusetzen. Zudem können selbst alternative und noch nicht erforschte SCM mit dem vorgestellten Modell auf ihre Tauglichkeit in zementgebundenen Systemen hin untersucht werden. Eine Aufskalierung der Ergebnisse von den hier betrachteten Leimsystemen hin zu der Mörtel- und Betonebene stellt ein weiteres großes und vielversprechendes Forschungsgebiet dar.

Insbesondere lässt dies zukünftig darauf hoffen, dass die Betontechnologie der Praxis sich einer lange vermiedenen Dynamik unterwirft und die produzierenden Unternehmen nicht mehr nur auf vorgefertigte Compounds der Zementindustrie zurückgreifen. Das Knowhow sollte dorthin verlagert werden, wo es am meisten bewirken kann. Und dies ist an derjenigen Stelle der Prozesskette, welche das Endprodukt auf die jeweils vorliegenden Umweltbedingungen beziehungsweise die äußeren Einwirkungen für jedes Bauvorhaben individuell anpassen muss. Durch die Verwendung von vorgefertigten Bindemittelzusammensetzungen kann der Vorgang nicht effizient, wirtschaftlich und nachhaltig geschehen. Die Ausarbeitung zeigt nur einen Teil der vielen Möglichkeiten und hohen Potenziale auf, zukünftig diesen Schritt in die richtige Richtung zu gehen.

Anhang A1

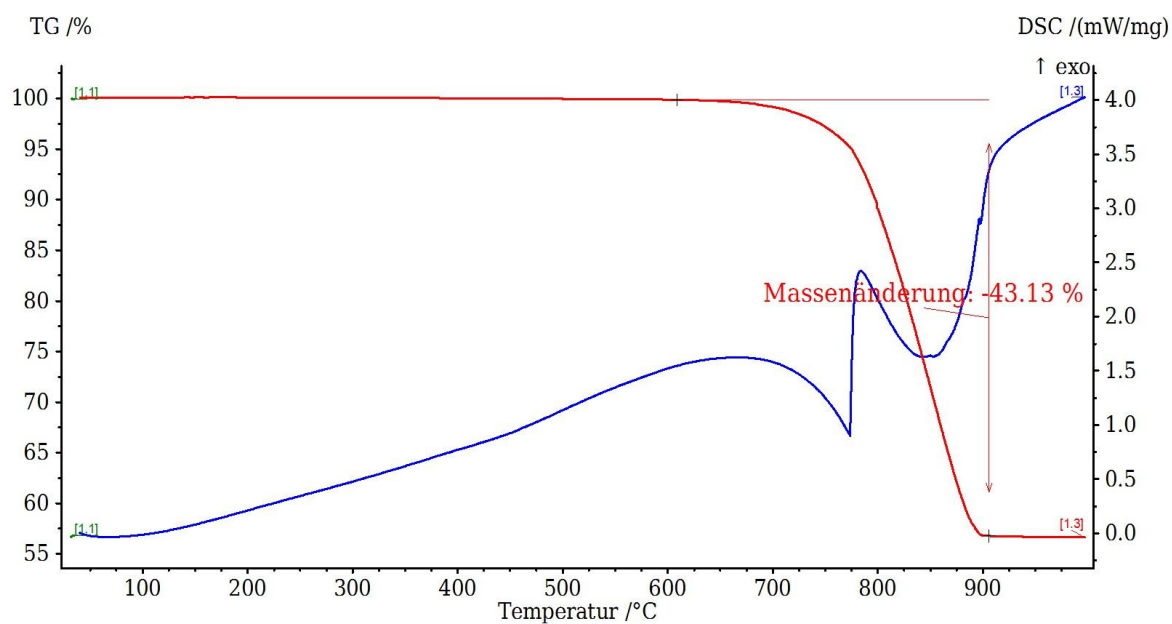


Abbildung A 1-1: Thermische Analyse von reinem Kalksteinmehl (99-prozentiges CaCO_3)

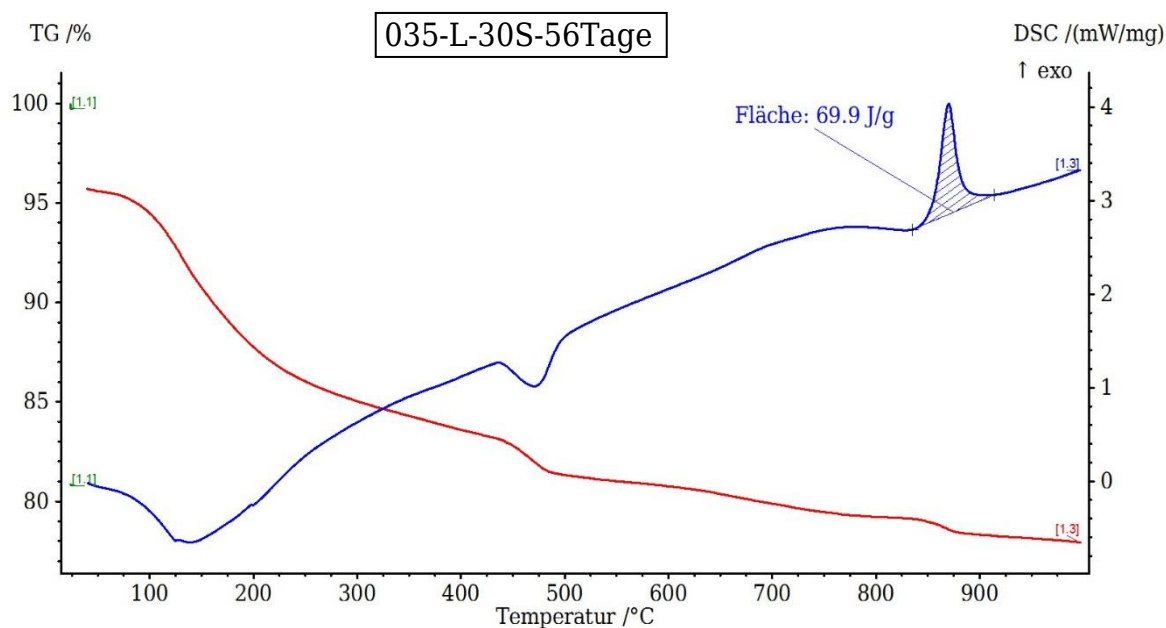


Abbildung A 1-2: Thermische Analyse von einer mit 30 Prozent Silicastaub versetzten Mischung, w/b-Wert 0,35, 56 Tage

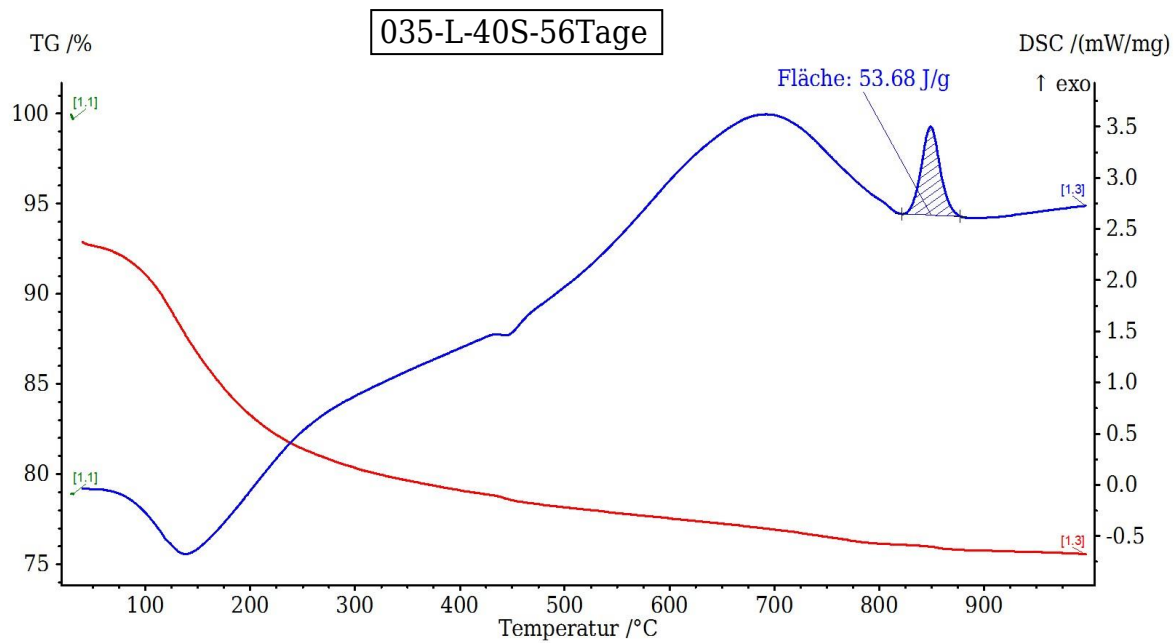


Abbildung A 1-3: Thermische Analyse von einer mit 40 Prozent Silicastaub versetzten Mischung, w/b-Wert 0,35, 56 Tage

Anhang A2

035-L-R-56Tage

output: hydrates	
	g/100g hydrated binder
water	5,18
portlandite	24,17
C1.75A0.05SH4.3	58,45
monosulphate	4,81
ettringite	2,34
Hemicarbonate	0,00
ferrihydrite	3,60
hydrotalcite	1,46
C-A-S-H total	58,4
Ca/Si	1,75
Al/Si	0,05

045-L-R-56Tage

output: hydrates	
	g/100g hydrated binder
water	9,05
portlandite	23,18
C1.75A0.05SH4.3	56,06
monosulphate	4,62
ettringite	2,24
Hemicarbonate	0,00
ferrihydrite	3,45
hydrotalcite	1,40
C-A-S-H total	56,1
Ca/Si	1,75
Al/Si	0,05

Abbildung A 2-1: Thermodynamische Phasenquantifizierung nach LOTHENBACH und HERFORT; links: Referenzmischung mit w/z-Wert von 0,35; rechts: Referenzmischung mit w/z-Wert von 0,45

035-L-03SH-56Tage

output: hydrates	
	g/100g hydrated binder
water	4,38
portlandite	23,39
C1.75A0.05SH4.3	56,82
ettringite	5,42
monocarbonate	2,88
calcite	2,20
ferrihydrite	3,50
hydrotalcite	1,41
C-A-S-H total	56,8
Ca/Si	1,75
Al/Si	0,05

035-L-05SH-56Tage

output: hydrates	
	g/100g hydrated binder
water	4,91
portlandite	22,74
C1.75A0.05SH4.3	55,45
ettringite	5,29
monocarbonate	2,83
calcite	3,99
ferrihydrite	3,42
hydrotalcite	1,38
C-A-S-H total	55,4
Ca/Si	1,75
Al/Si	0,05

Abbildung A 2-2: Thermodynamische Phasenquantifizierung nach LOTHENBACH und HERFORT; links: Mischung mit w/b-Wert von 0,35 und 03 Prozent Kalksteinmehl; rechts: Mischung mit w/b-Wert von 0,35 und 05 Prozent Kalksteinmehl

035-L-10SH-56Tage

output: hydrates	
	g/100g hydrated binder
water	5,32
portlandite	21,43
C1.75A0.05SH4.3	52,71
ettringite	5,02
monocarbonate	2,73
calcite	8,22
ferrihydrite	3,26
hydrotalcite	1,31
C-A-S-H total	52,7
Ca/Si	1,75
Al/Si	0,05

035-L-20SH-56Tage

output: hydrates	
	g/100g hydrated binder
water	6,64
portlandite	18,83
C1.75A0.05SH4.3	47,22
ettringite	4,50
monocarbonate	2,54
calcite	16,17
ferrihydrite	2,93
hydrotalcite	1,16
C-A-S-H total	47,2
Ca/Si	1,75
Al/Si	0,05

Abbildung A 2-3: Thermodynamische Phasenquantifizierung nach LOTHENBACH und HERFORT; links: Mischung mit w/b-Wert von 0,35 und 10 Prozent Kalksteinmehl; rechts: Mischung mit w/b-Wert von 0,35 und 20 Prozent Kalksteinmehl

035-L-30SH-56Tage

output: hydrates	
	g/100g hydrated binder
water	8,01
portlandite	16,39
C1.75A0.05SH4.3	42,07
ettringite	4,00
monocarbonate	2,36
calcite	23,51
ferrihydrite	2,62
hydrotalcite	1,03
C-A-S-H total	42,1
Ca/Si	1,75
Al/Si	0,05

035-L-40SH-56Tage

output: hydrates	
	g/100g hydrated binder
water	9,47
portlandite	14,06
C1.75A0.05SH4.3	37,12
ettringite	3,53
monocarbonate	2,18
calcite	30,41
ferrihydrite	2,33
hydrotalcite	0,90
C-A-S-H total	37,1
Ca/Si	1,75
Al/Si	0,05

Abbildung A 2-4: Thermodynamische Phasenquantifizierung nach LOTHENBACH und HERFORT; links: Mischung mit w/b-Wert von 0,35 und 30 Prozent Kalksteinmehl; rechts: Mischung mit w/b-Wert von 0,35 und 40 Prozent Kalksteinmehl

035-L-03S-56Tage

output: hydrates	
	g/100g hydrated binder
water	6,19
portlandite	17,75
C1.75A0.05SH4.3	65,08
monosulphate	2,66
ettringite	3,48
Hemicarbonate	0,00
ferrihydrite	3,41
hydrotalcite	1,42
C-A-S-H total	65,1
Ca/Si	1,75
Al/Si	0,05

035-L-05S-56Tage

output: hydrates	
	g/100g hydrated binder
water	7,55
portlandite	15,39
C1.75A0.05SH4.3	66,63
monosulphate	1,90
ettringite	3,82
Hemicarbonate	0,00
ferrihydrite	3,32
hydrotalcite	1,40
C-A-S-H total	66,6
Ca/Si	1,75
Al/Si	0,05

Abbildung A 2-5: Thermodynamische Phasenquantifizierung nach LOTHENBACH und HERFORT; links: Mischung mit w/b-Wert von 0,35 und 03 Prozent Silicastaub; rechts: Mischung mit w/b-Wert von 0,35 und 05 Prozent Silicastaub

035-L-10S-56Tage

output: hydrates	
	g/100g hydrated binder
water	12,03
portlandite	10,51
C1.75A0.05SH4.3	68,27
monosulphate	0,40
ettringite	4,42
Hemicarbonate	0,00
ferrihydrite	3,06
hydrotalcite	1,32
C-A-S-H total	68,3
Ca/Si	1,75
Al/Si	0,05

035-L-20S-56Tage

output: hydrates	
	g/100g hydrated binder
water	20,79
C1.3A0.1SH3	11,36
C1.75A0.05SH4.3	30,91
C1.75SH4.4	29,43
ettringite	3,82
calcite	0,00
ferrihydrite	2,52
hydrotalcite	1,16
C-A-S-H total	71,7
Ca/Si	1,68
Al/Si	0,04

Abbildung A 2-6: Thermodynamische Phasenquantifizierung nach LOTHENBACH und HERFORT; links: Mischung mit w/b-Wert von 0,35 und 10 Prozent Silicastaub; rechts: Mischung mit w/b-Wert von 0,35 und 20 Prozent Silicastaub

035-L-30S-56Tage

output: hydrates	
	g/100g hydrated binder
water	35,12
C1.3A0.1SH3	18,00
C1.75A0.05SH4.3	4,16
C1.75SH4.4	36,62
ettringite	3,10
calcite	0,00
ferrihydrite	2,05
hydrotalcite	0,96
 <i>C-A-S-H total</i>	 58,8
<i>Ca/Si</i>	1,61
<i>Al/Si</i>	0,03

035-L-40S-56Tage

output: hydrates	
	g/100g hydrated binder
water	48,31
C1.3A0.1SH3	14,83
C0.67SH1.8	10,25
C1.75SH4.4	22,02
ettringite	2,30
calcite	0,00
ferrihydrite	1,54
hydrotalcite	0,76
 <i>C-A-S-H total</i>	 47,1
<i>Ca/Si</i>	1,37
<i>Al/Si</i>	0,03

Abbildung A 2-7: Thermodynamische Phasenquantifizierung nach LOTHENBACH und HERFORT; links: Mischung mit w/b-Wert von 0,35 und 30 Prozent Silicastaub; rechts: Mischung mit w/b-Wert von 0,35 und 40 Prozent Silicastaub

Anhang A3

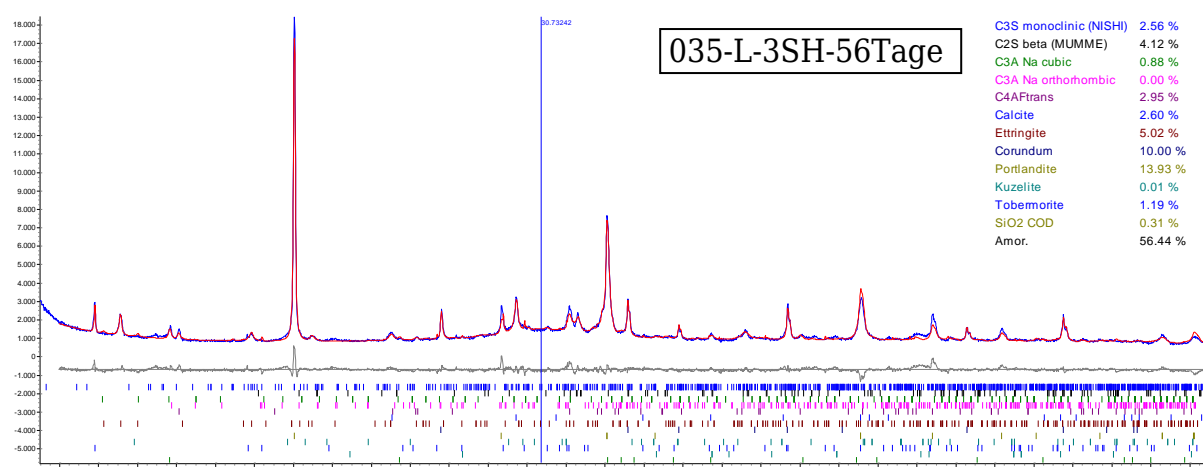


Abbildung A 3-1: Auswertung der XRD Messungen für mit 03 Prozent kalksteinmodifizierte Mischung mit Hilfe der gerätespezifischen Software TOPAS

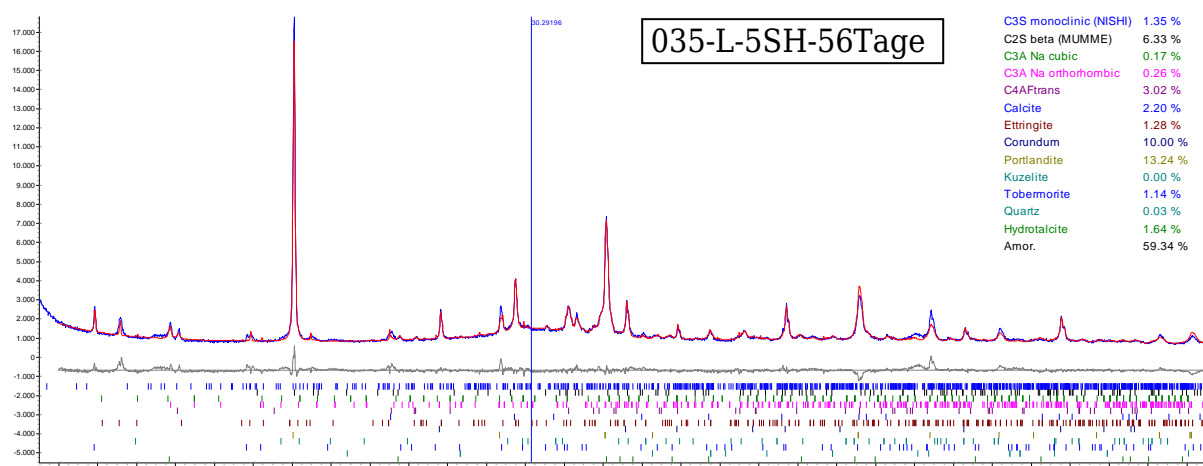


Abbildung A 3-2: Auswertung der XRD Messungen für mit 05 Prozent kalksteinmodifizierte Mischung mit Hilfe der gerätespezifischen Software TOPAS

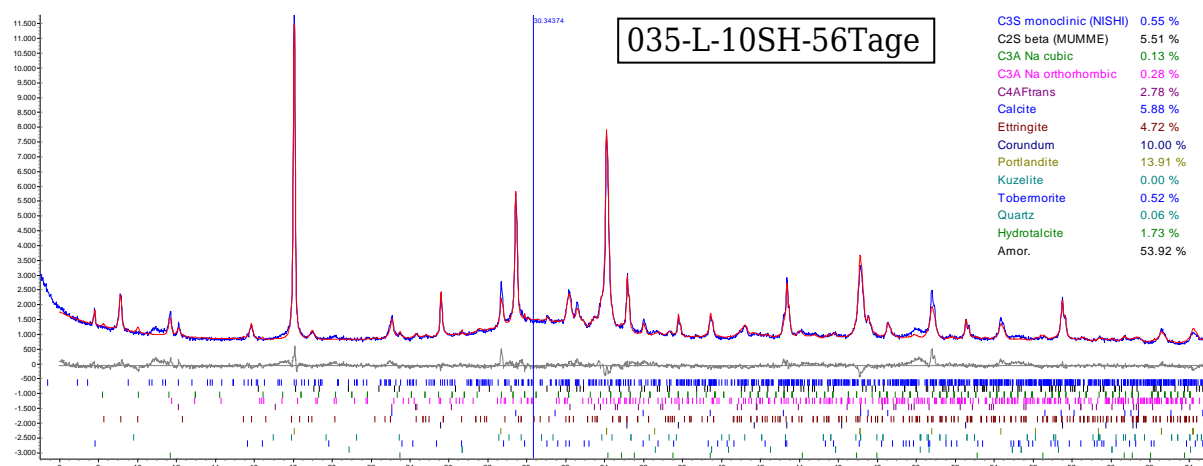


Abbildung A 3-3: Auswertung der XRD Messungen für mit 10 Prozent kalksteinmodifizierte Mischung mit Hilfe der gerätespezifischen Software TOPAS

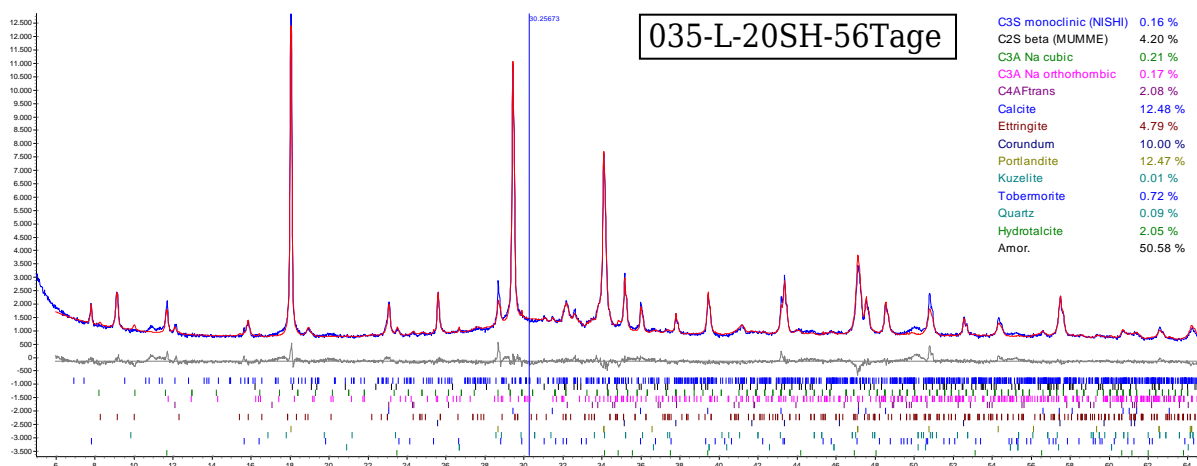


Abbildung A 3-4: Auswertung der XRD Messungen für mit 20 Prozent kalksteinmodifizierte Mischung mit Hilfe der gerätespezifischen Software TOPAS

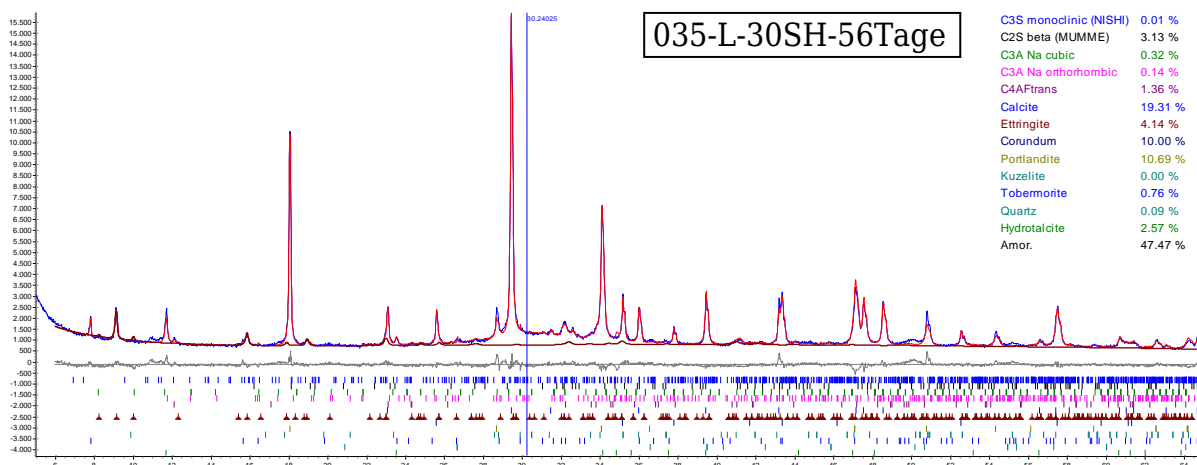


Abbildung A 3-5: Auswertung der XRD Messungen für mit 30 Prozent kalksteinmodifizierte Mischung mit Hilfe der gerätespezifischen Software TOPAS

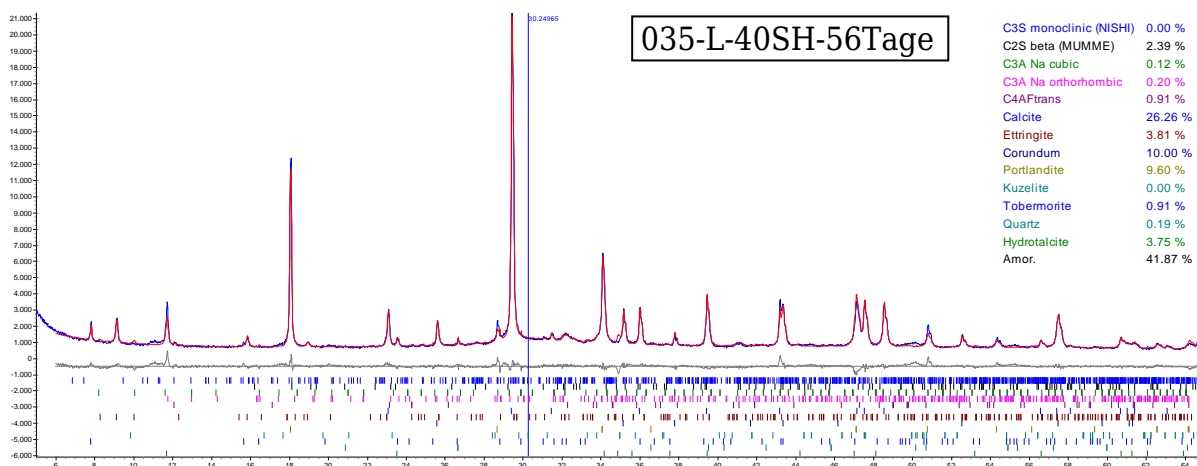


Abbildung A 3-6: Auswertung der XRD Messungen für mit 40 Prozent kalksteinmodifizierte Mischung mit Hilfe der gerätespezifischen Software TOPAS

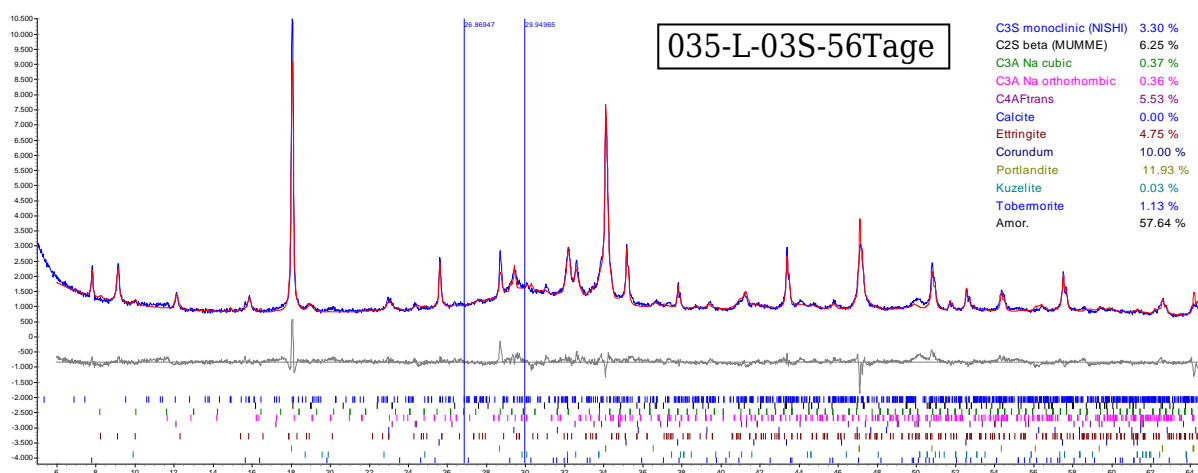


Abbildung A 3-7: Auswertung der XRD Messungen für mit 03 Prozent silicastaubmodifizierte Mischung mit Hilfe der gerätespezifischen Software TOPAS

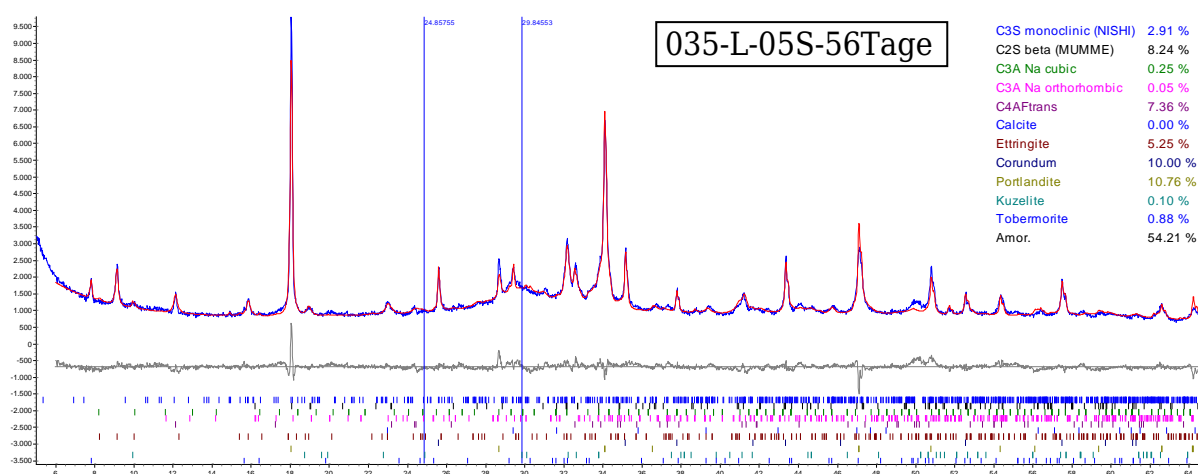


Abbildung A 3-8: Auswertung der XRD Messungen für mit 05 Prozent silicastaubmodifizierte Mischung mit Hilfe der gerätespezifischen Software TOPAS

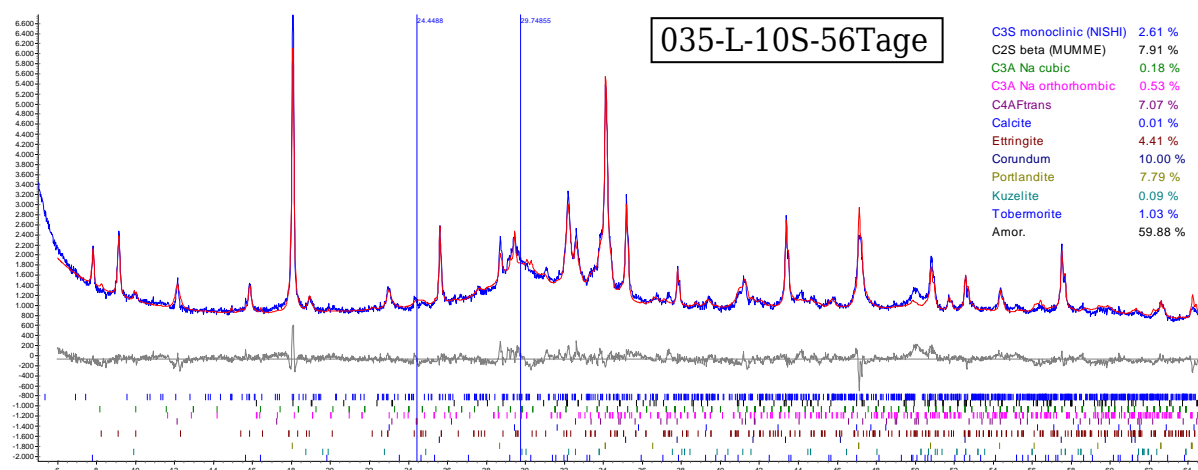


Abbildung A 3-9: Auswertung der XRD Messungen für mit 10 Prozent silicastaubmodifizierte Mischung mit Hilfe der gerätespezifischen Software TOPAS

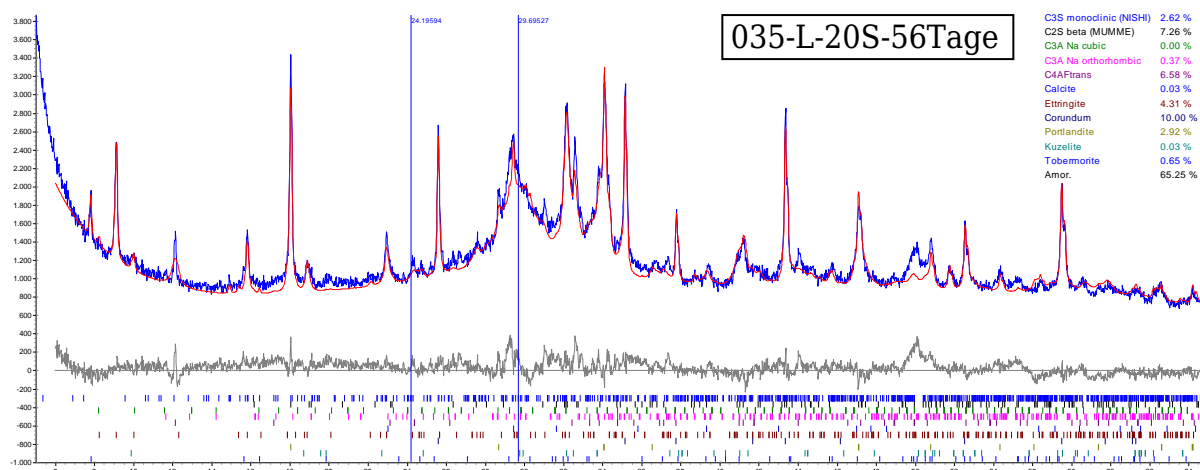


Abbildung A 3-20: Auswertung der XRD Messungen für mit 20 Prozent silicastaubmodifizierte Mischung mit Hilfe der gerätespezifischen Software TOPAS

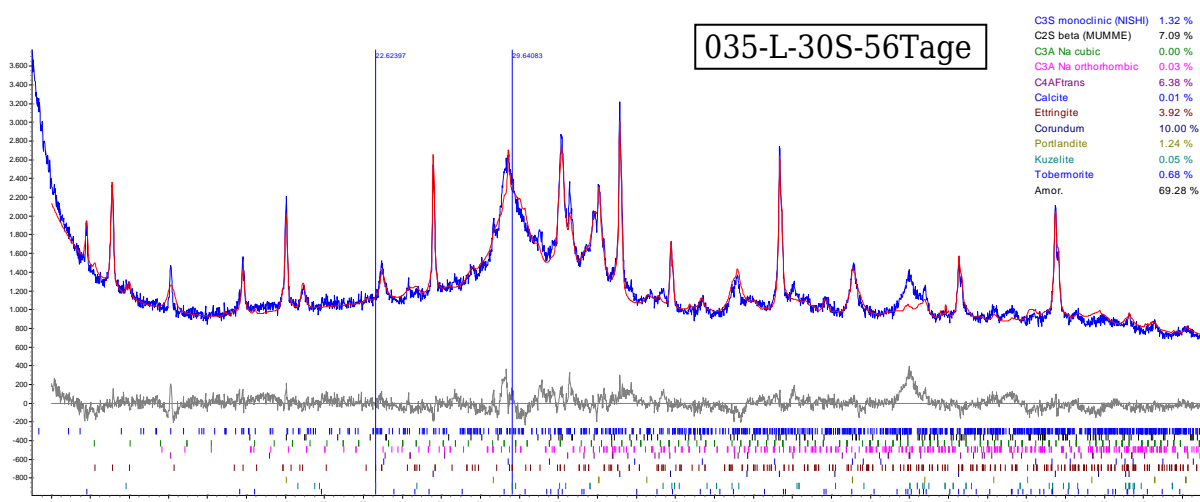


Abbildung A 3-31: Auswertung der XRD Messungen für mit 30 Prozent silicastaubmodifizierte Mischung mit Hilfe der gerätespezifischen Software TOPAS

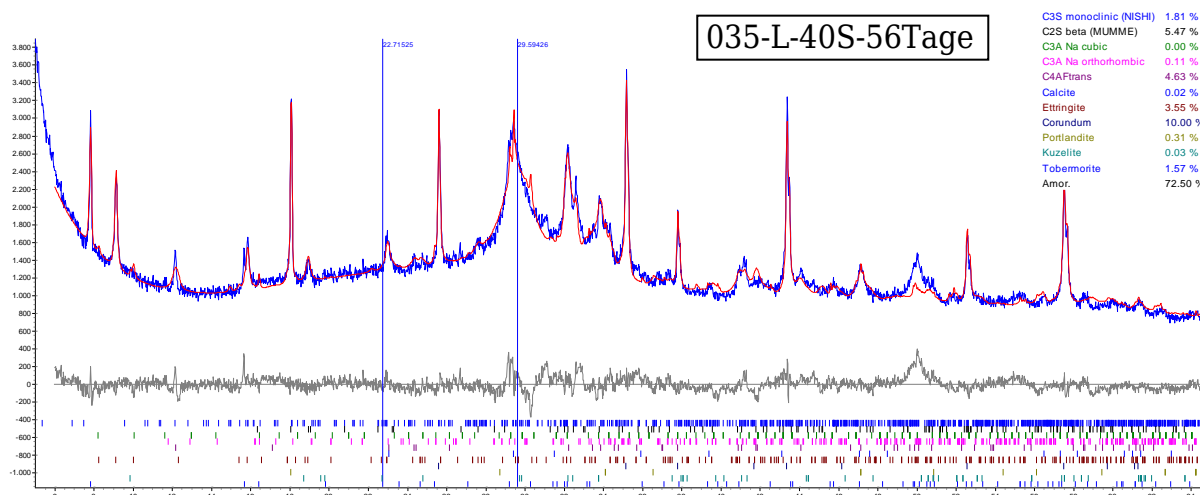


Abbildung A 3-42: Auswertung der XRD Messungen für mit 40 Prozent silicastaubmodifizierte Mischung mit Hilfe der gerätespezifischen Software TOPAS

Technische Regelwerke und Richtlinien

DAfStb (2007): *Sachstandsbericht Hüttensandmehl als Betonzusatzstoff Sachstand und Szenarien für die Anwendung in Deutschland.* Berlin, Beuth.

DIN 1045-2:2008-08: *Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton-Teil 2: Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität- Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1;* Deutsche Norm 2008

DIN 1164-10:2013-03: *Zement mit besonderen Eigenschaften-Teil 10: Zusammensetzung, Anforderungen und Übereinstimmungsnachweis von Zement mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt;* Deutsche Norm 2013

DIN 51005:2005-08: *Thermische Analyse (TA)-Begriffe;* Deutsche Norm 2005

DIN 51006:2005-07: *Thermische Analyse (TA)-Thermogravimetrie-Grundlagen;* Deutsche Norm 2005

DIN 51043:1979-08: *Trass: Anforderungen, Prüfung;* Deutsche Norm 2005

DIN 66126:2015-08: *Bestimmung der spezifischen Oberfläche disperser Feststoffe mittels Gasdurchströmung - Blaineverfahren;* Deutsche Norm 2015

DIN 66137-1:2003-11: *Bestimmung der Dichte fester Stoffe - Teil 1: Grundlagen;* Deutsche Norm 2003

DIN 66137-2:2004-12: *Bestimmung der Dichte fester Stoffe - Teil 2: Gaspyknometrie;* Deutsche Norm 2004

DIN EN 196-1:2016-11: *Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit;* Deutsche Fassung EN 196-1:2016

DIN EN 196-2:2013-10: *Prüfverfahren für Zement - Teil 2: Chemische Analyse von Zement;* Deutsche Fassung EN 196-2:2013

DIN EN 196-5:2011-06: *Prüfverfahren für Zement - Teil 5: Prüfung der Puzzolanität von Puzzolanzementen;* Deutsche Fassung EN 196-5:2011

DIN EN 196-6:2010-05: *Prüfverfahren für Zement - Teil 6: Bestimmung der Mahlfineinheit;* Deutsche Fassung EN 196-6:2010

DIN EN 196-8:2010-07: *Prüfverfahren für Zement - Teil 8: Hydratationswärme-Lösungsverfahren;* Deutsche Fassung EN 196-8:2010

DIN EN 196-9:2010-07: *Prüfverfahren für Zement - Teil 9: Hydratationswärme-Teiladiabatisches Verfahren;* Deutsche Fassung EN 196-9:2010

DIN EN 197-1:2011-11: *Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien;* Deutsche Fassung EN 197-1:2011

DIN EN 206:2017-01: *Beton –Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität;* Deutsche Fassung EN 206:2013+A1:2016

DIN EN 413-2:2016-12: *Putz- und Mauerbinder-Teil 2: Prüfverfahren;* Deutsche Fassung EN 413-2:2016

DIN EN 450-1:2012-10: *Flugasche für Beton – Teil 1: Definition, Anforderungen und Konformitätskriterien;* Deutsche Fassung EN 450-1:2012

DIN EN 480-1:2015-01: *Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel – Prüfverfahren-Teil 1: Referenzbeton und Referenzmörtel für Prüfungen;* Deutsche Fassung EN 480-1:2014

DIN EN 933-1:2012-03: *Prüfverfahren für geometrische Eigenschaften von Gesteinskörnungen – Teil 1: Bestimmung der Korngrößenverteilung – Siebverfahren;* Deutsche Fassung EN 933-1:2012

DIN EN 933-10:2009-10: *Prüfverfahren für geometrische Eigenschaften von Gesteinskörnungen – Teil 10: Beurteilung von Feinanteilen – Kornverteilung von Füller (Luftstrahlsiebung);* Deutsche Fassung EN 933-10:2009

DIN EN 934-1:2008-04: *Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel – Teil 1: Gemeinsame Anforderungen;* Deutsche Fassung EN 934-1:2008

DIN EN 934-2:2012-08: *Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel – Teil 2: Betonzusatzmittel –Definitionen, Anforderungen, Konformität, Kennzeichnung und Beschriftung;* Deutsche Fassung EN 934-2:2009+A1:2012

DIN EN 1008:2002-10: *Zugabewasser von Beton-Festlegungen für die Probenahme, Prüfung und Beurteilung der Eignung von Wasser, einschließlich bei der Betonherstellung anfallendem Wasser, als Zugabewasser für Beton;* Die Europäische Norm EN 1008:2002 hat den Status einer Deutschen Norm

DIN EN 1015-3:2007-05: *Prüfverfahren für Mörtel für Mauerwerk –Teil 3: Bestimmung der Konsistenz von Frischmörtel (mit Ausbreittisch);* Deutsche Fassung EN 1015-3:2007

DIN EN 12620:2008-07: *Gesteinskörnung für Beton;* Deutsche Fassung EN 12620:2002+A1:2008

DIN EN 13263-1:2009-07: *Silicastaub für Beton- Teil 1: Definition, Anforderungen und Konformitätskriterien;* Deutsche Fassung EN 13263-1:2005+A1:2009

DIN EN 13639:2017-12: *Bestimmung des Gesamtgehalts an organischem Kohlenstoff in Kalkstein;* Deutsche Fassung EN 13639:2017

DIN EN 14227-4:2013-08: *Hydraulisch gebundene Gemische – Anforderungen – Teil 4: Flugasche für hydraulisch gebundene Gemische*; Deutsche Fassung EN 14227-4:2013

DIN EN 15167-1:2006-12: *Hüttensandmehl zur Verwendung in Beton, Mörtel und Einpressmörtel –Teil 1: Definitionen, Anforderungen und Konformitätskriterien*; Deutsche Fassung EN 15167-1:2006

DIN EN 15167-2:2006-12: *Hüttensandmehl zur Verwendung in Beton, Mörtel und Einpressmörtel –Teil 2: Konformitätsbewertung*; Deutsche Fassung EN 15167-2:2006

Fachliteratur

ADAM, T. (2006): *Ein Modell zur Beschreibung der Hydratation von Beton in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt.* Dissertation Technische Universität Darmstadt; abrufbar unter: http://tuprints.ulb.tudarmstadt.de/759/1/adam_diss_2006.pdf.

ALLMANN, R. (2003): *Röntgen-Pulverdiffraktometrie Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung.* Berlin, Heidelberg, Springer Verlag Berlin Heidelberg

ANAGNOSTOPOULOS, C.A. (2014): *Effect of different superplasticisers on the physical and mechanical properties of cement grouts.* Construction and Building Materials. 50, 162-168.

ALARCON-RUIZ, L., PLATRET, G., MASSIEU, E. & EHRLACHER, A. (2005): *The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste.* Cement and Concrete Research. 35, 609

ASSBROCK, O. (2007): *Hüttensandmehl als Betonzusatzstoff: Sachstand und Szenarien für die Anwendung in Deutschland ; Sachstandsbericht.* Berlin, Beuth.

BEAUDOIN, J. J., GU, P., MARCHAND, J., MYERS, R. E., & LIU, Z. (1998): *Solvent replacement studies of hydrated portland cement systems - the role of calcium hydroxide.* Advanced Cement Based Materials 1998, 8, 56-65.

BEAUDOIN, J. J. & TAMTSIA, B. T. (2004): *Effect of drying methods on microstructural changes in hardened cement paste: an a.c. impedance spectroscopy evaluation.* Journal of Advanced Concrete Technology Vol. 2, No. 1, 113-120.

BENEDIX, R. (2006): *Bauchemie: Einführung in die Chemie für Bauingenieure.* Wiesbaden, Teubner.

BENTZ, D. P., & GARBOCZI, E. J. (1996): *Digital-image-based computer modeling and visualization of cement-based materials.* Transportation Research Record. 1996.

BENTZ, D. P., GARBOCZI, E. J., & SNYDER, K. A. (1999): *A hard core/soft shell microstructural model for studying percolation and transport in three-dimensional composite media.* [Gaithersburg, Md.], U.S. Dept. of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology.

BERG, W. V., & LUTZE, D. (2008): *Handbuch Flugasche im Beton: Grundlagen der Herstellung und Verwendung.* Düsseldorf, Verl. Bau und Technik.

BERNAL, S. A., JUENGER, M. C. G., KE, X., MATTHES, W., LOTHENBACH, B., DE BELIE, N., & PROVIS, J. L. (2017): *Characterization of supplementary cementitious materials by thermal analysis*. Materials and Structures. 50.

BEUNTNER, N. (2017): *Zur Eignung und Wirkungsweise calcinierter Tone als reaktive Bindemittel-komponente im Zement*. Dissertation Universität der Bundeswehr, München.

BOCKHARDT, H.-D., GUNTZSCHEL, P., & POETSCHUKAT, A. (1997): *Grundlagen der Verfahrenstechnik für Ingenieure*. Stuttgart, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

BOGUE, R. H. (1971): *The chemistry of portland cement*. New York, Reinhold Pub. Corp.

BREUGEL, K. V. (1997): *Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials*. Delft, The Netherlands, Delft University Press.

BROCK, T., GROTEKLAES, M., & MISCHKE, P. (2017): *Lehrbuch der Lacktechnologie*. Hannover, Vincentz Network.

BROUWERS, J., & FISHER, H. (2003): *Chemical Reactions in hydrated Ordinary Portland Cement based on the work by Powers and Brownnyard*. F.A. Finger Institut für Baustoffkunde.

BUCHWALD, A., KAPS, C., & STEPHAN, D. (2013): *Der Einfluss des Kalziums auf die Kondensation von (Alumo-)Silikaten in alkali-aktivierten Bindern*. Weimar, Bauhaus-Univ. <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:gbv:wim2-20140124-21046>.

BUNDESVERBAND BAUSTOFFE - STEINE UND ERDEN E.V. (2016): *Die Nachfrage nach Primär- und Sekundärrohstoffen der Steine-und-Erden-Industrie bis 2035 in Deutschland*. Berlin, 03-2016.

CHEN, WEI, & BROUWERS, H.J.H. (2007): *The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cement*. Springer Netherlands. <http://purl.utwente.nl/publications/58000>.

CHEUNG J., JEKNAVORIAN A., SILVA D., & ROBERTS L. (2011): *Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement*. Cement and Concrete Research. 41, 1289-1309.

COLLIER, N., SHARP, J., MILESTONE, N., HILL, J., GODFREY, I. (2008): *The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes*. Cement and Concrete Research. 38, 737-744.

COPELAND, L. E., KANTRO, D. L., & VERBECK, G. J. (1960): *Chemistry of hydration of Portland cement*. Skokie, Ill, Portland Cement Association, Research and Development Laboratories.

COSTA, E., CARDOSO, F., & JOHN, V. (2017): *Influence of high contents of limestone fines on rheological behaviour and bond strength of cement-based mortars*. Construction and Building Materials. 156, 1114-1126.

COSTOYA FERNÁNDEZ, M. M. (2008): *Effect of particle size on the hydration kinetics and microstructural development of tricalcium silicate*. PhD Thesis / Dissertation ETD. Abrufbar unter: <http://library.epfl.ch/theses/?nr=4102>.

CURCIO, F., DEANGELIS, B., & PAGLIOLICO, S. (1998): *Metakaolin as a pozzolanic microfiller for high-performance mortars*. Cement and Concrete Research. Jun.1998. 28, 803-809.

DAMIDOT D., LOTHENBACH B., HERFORT D., & GLASSER F.P. (2011): *Thermodynamics and cement science*. Cement and Concrete Research. 41, 679-695.

DE BELIE N., KRATKY J., & VAN VLIERBERGHE S. (2010): *Influence of pozzolans and slag on the microstructure of partially carbonated cement paste by means of water vapour and nitrogen sorption experiments and BET calculations*. Cement and Concrete Research. 40, 1723-1733.

DE LARRARD, F. (2014): *Concrete Mixture Proportioning: a Scientific Approach*. London, CRC Press. Online abrufbar unter: <http://public.ebilib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=240235>.

DESCHNER, F., WINNEFELD, F., LOTHENBACH, B., SEUFERT, S., SCHWESIG, P., DITTRICH, S., GOETZ-NEUNHOEFFER, F., & NEUBAUER, J. (2012): *Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash*. Cement and Concrete Research. 42, 1389-1400.

DING, J.-T., & LI, Z. (2002): *Effects of Metakaolin and Silica Fume on Properties of Concrete*. ACI Materials Journal. 99, 393-398.

DOLADO, J., & VAN BREUGEL, K. (2011): *Recent advances in modeling for cementitious materials*. Cement and Concrete Research. 41, 711-726.

DONATELLO, S., TYRER, M. & CHEESEMAN, C. (2010): *Comparison of test methods to assess pozzolanic activity*. Cement and Concrete Composites. 32, 121-127.

DRESSLER, A. (2013): *Einfluss von Tausalz und puzzolanischen, aluminiumhaltigen Zusatzstoffen auf die Mechanismen einer schädigenden Alkali-*

Kieselsäure-Reaktion in Beton. München, Technische Universität, Dissertation, 2013.

DUAN P., SHUI Z., CHEN W., & SHEN C. (2013): *Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete*. Construction and Building Materials. 44, 1-6.

DURDZIŃSKI, P. T., SCRIVENER, K., & DEJA, J. (2016): *Hydration of multi-component cements containing cement clinker, slag, calcareous fly ash and limestone*. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Dissertation, 2016.

ECO-SERVE (2006): *ECO-SERVE Seminar Proceedings: Challenges for Sustainable Construction: the concrete approach*“; abrufbar unter: <http://bluebox.ippt.pan.pl/~ppo/proceedingsEcoserve2006.pdf>.

EHRENBERG, A. (2006): *Hüttensand - Ein leistungsfähiger Baustoff mit Tradition und Zukunft Teil 1*. Beton-Informationen 4-2006; InformationsZentrum Beton GmbH

EHRENBERG, A. (2006): *Hüttensand - Ein leistungsfähiger Baustoff mit Tradition und Zukunft Teil 2*. Beton-Informationen 5-2006; InformationsZentrum Beton GmbH

FAGERLUND, G. (2009): *Chemically bound water as measure of degree of hydration: method and potential errors*. Lund, Lund Institute of Technology, Division of Building Materials.

FELDRAPPE, V. (2007): *Zum Frostwiderstand gefügedichter Betone mit geringen Wasserzementwerten*. Düsseldorf, Verlag Bau+Technik.

FERRAZ E., ANDREJKOVICOVA S., HAJJAJI W., ROCHA F., VELOSA A.L. & SILVA A.S. (2015): *Pozzolanic activity of metakaolins by the French standard of the modified Chappelle test: A direct methodology*. Acta Geodynamica Et Geomaterialia. 12, 289-298.

FRICK, A. & STERN, C. (2013): *DSC-Prüfung in der Anwendung*. München, Carl Hanser Verlag.

FULTZ, B., & HOWE, J. (2013): *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg.

GABER, K. (1989): *Einfluss der Porengrößenverteilung in der Mörtelmatrix auf den Transport von Wasser, Chlorid und Sauerstoff im Beton*. TU Darmstadt, Dissertation.

- GALLÉ, C. (2001):** *Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying.* *Cement and Concrete Research.* 31, 1467-1477
- GAO, J. M., QIAN, C. X., LIU, H. F., WANG, B., & LI, L. (2005):** *ITZ microstructure of concrete containing GGBS.* *Cement and Concrete Research.* 35, 1299.
- GARBEV, K. (2004):** *Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (CSH-Phasen).* Karlsruhe, Forschungszentrum.
- GARCÍA, R., VIGIL DE LA VILLA, R., VEGAS, I., FRÍAS, M. & SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I. (2008):** *The pozzolanic properties of paper sludge waste.* *Construction and Building Materials* 22 (2008) 1484-1490
- GEISENHANSLÜKE, C. (2009):** *Einfluss der Granulometrie von Feinstoffen auf die Rheologie von Feinstoffleimen = Influence of the granulometry of fine particles on the rheology of pastes.* Kassel, Kassel University Press. Abrufbar unter <http://public.eblib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=3319883>.
- GEMS WORKSHOP (2014):** Foliensatz "Hydratationsmodellierung". Abrufbar unter: <https://www.empa.ch/web/s308/tutorials>
- GLUTH, G. J. G. (2011):** *Die Porenstruktur von Zementstein und seine Eignung zur Gastrennung.* Berlin, Techn. Univ., Dissertation, 2011.
- GORCE, J.-P. & MILESTONE, N. B. (2007):** *Probing the microstructure and water phases in composite cement blends.* *Cement and Concrete Research.* 37, 310.
- GRÜBL, P., WEIGLER, H. & KARL, S. (2001):** *Beton: Arten, Herstellung, Eigenschaften.* Berlin, Ernst und Sohn Verlag.
- GRUBER, K., RAMLOCHAN, T., BODDY, A., HOOTON, R. & THOMAS, M. (2001):** *Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin.* *Cement and Concrete Composites.* 23, 479-484.
- GRUYAERT, E., ROBEYST, N., & DE BELIE, N. (2010):** *Study of the hydration of Portland cement blended with blast-furnace slag by calorimetry and thermogravimetry.* *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 102, 941-951.
- HAAS, J., & NONAT, A. (2015):** *From CSH to C-A-S-H: Experimental study and thermodynamic modelling.* *Cement and Concrete Research.* 68, 124-138.
- HÄRDTL, R. (1995):** *Veränderung des Betongefüges durch die Wirkung von Steinkohlenflugasche und ihr Einfluss auf die Betoneigenschaften.* Berlin, Beuth.

HAINES, P. J. (2002): *Principles of thermal analysis and calorimetry*. Cambridge, Royal Society of Chemistry; abrufbar unter <http://site.ebrary.com/lib/interpuertorico/Doc?id=10621291>.

HAIST, M. (2012): *Zur Rheologie und den physikalischen Wechselwirkungen bei Zementsuspensionen*. Dissertation KIT Karlsruhe und DAfStb Heft Berlin, Beuth; abrufbar unter <http://public.eblib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=2033372>.

HANEHARA, S., TOMOSAWA, F., KOBAYAKAWA, M. & HWANG, K. (2001): *Effects of water/powder ratio, mixing ratio of fly ash, and curing temperature on pozzolanic reaction of fly ash in cement paste*. Cement and Concrete Research. 31, 31-39

HEMALATHA, T., GUNAVADHI, M., BHUVANESHWARI, B., SASMAL, S., & IYER, N. (2015): *Characterization of micro- and nano- modified cementitious system using micro analytical techniques*. Cement and Concrete Composites. 114-128.

HEMMINGER, W. & CAMMENGA, H. K. (1989): *Methoden der thermischen Analyse*. Berlin, Springer-Verlag

HERGERT, W. & WRIEDT, T. (2012): *The Mie Theory Basics and Applications*. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg. Abrufbar unter: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:1111-20120630803>.

HERTEL, I. V. & SCHULZ, C.-P. (2016). *Atome, Moleküle und optische Physik 1*, Berlin, Springer-Spektrum Verlag.

HESSE, C. (2009): *Der Reaktionsverlauf der frühen Hydratation von Portlandzement in Relation zur Temperatur*. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 2009.

HESSE, C., GOETZ-NEUNHOEFFER, F. & NEUBAUER, J. (2011): *A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions*. Cement and Concrete Research. 41, 123-128.

HEWLETT, P. (1998): *Lea's chemistry of cement and concrete, 4th ed.* London, Arnold.

HILLEBRAND, U. (2007): *Stöchiometrie: eine Einführung mit Beispielen und Übungsaufgaben*. Berlin, Springer Verlag.

HÖHNE, G., HEMMINGER, W., & FLAMMERSHEIM, H.-J. (2010): *Differential Scanning Calorimetry*. Berlin, Springer Verlag.

HÜTTL, R. (2000): *Der Wirkungsmechanismus von Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff*. Berlin, Technische Universität, Dissertation, 2000.

HUSSIN, A., & POOLE, C. (2011): *Petrography evidence of the interfacial transition zone (ITZ) in the normal strength concrete containing granitic and limestone aggregates*. Construction and Building Materials. 25, 2298-2303.

JENNINGS, H. M. & TENNIS, P. D. (1995): *Model for the Developing Microstructure in Portland Cement Pastes*. Journal of the American Ceramic Society. 78, 2575.

JENSEN, O.M., FREISLEBEN-HANSEN, P., LACHOWSKI, E.E. & GLASSER, F.P. (1999): *Clinker mineral hydration at reduced relative humidities*; Cement and Concrete Research. 29; 1999; S. 1505-1512.

KAHLER, U. (2001): *Darstellung, Charakterisierung und Oberflächenmodifizierung von Siliziumnanopartikeln in SiO₂*. Dissertation der Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg. Online abrufbar unter <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/01/01A7161/prom.pdf>.

KHOSHNAZAR, R., BEAUDOIN, J., RAKI, L. & ALIZADEH, R. (2013): *Solvent exchange in sulphoaluminate phases. Part I: ettringite*. Advances in Cement Research. 25, 314-321.

KHOSHNAZAR, R., BEAUDOIN, J., RAKI, L. & ALIZADEH, R. (2013): *Solvent exchange in sulfoaluminate phases. Part II: monosulfate*. Advances in Cement Research. 25, 322-331.

KNAPEN, E., CIZER, O., VAN BALEN, K. & VAN GEMERT, D. (2006): *Comparison of solvent exchange and vacuum drying techniques to remove free water from early age cement-based materials*. 2nd International Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering; 335-335; RILEM : Bagnaux, 2006.

KNOBLAUCH, H. & SCHNEIDER, U. (2013): *Bauchemie*. Werner-Ingenieur-Texte. Neuwied, Werner Verlag.

KOENDERS, E. A. B. (1997): *Simulation of volume changes in hardening cement-based materials*. Dissertation Technische Universität Delft; abrufbar unter: [http://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid:1dbcb7fb-3f8f-466b-8517-b2235ad4912f/datastream/ OBJ/view](http://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid:1dbcb7fb-3f8f-466b-8517-b2235ad4912f/datastream/OBJ/view)

KÖNIG, H. (2010): *Untersuchungen zur Kinetik grundlegender Reaktionsschritte bei der Hydratation von Portland- und Hochofenzementen*. Abrufbar unter: <http://d-nb.info/1002176883/34>.

- KÖNIG, G., NGUYEN VIET TUE, & ZINK, M. (2001):** *Hochleistungsbeton: Bemessung, Herstellung und Anwendung*. Berlin, Ernst & Sohn Verlag.
- KONECNY, L., & NAQVI, S. J. (1993):** *The Effect of Different Drying Techniques on the Pore Size Distribution of Blended Cement Mortars*. Cement and Concrete Research. 23, 1223-1228.
- KORPA, A. & TRETTIN, R. (2006):** *The influence of different drying methods on cement paste microstructures as reflected by gas adsorption: Comparison between freeze-drying (F-drying), D-drying, P-drying and oven-drying methods*. Cement and Concrete Research. 36, 634-649.
- KRAUS, K. (2006):** *Rheinischer Trass*. Mainz, Institut für Steinkonservierung e.V., Bericht Nr. 22-2006 ARKUS Tagung.
- KUNTHER W., SKIBSTED J. & LOTHENBACH B. (2015):** *Influence of the Ca/Si ratio of the CSH phase on the interaction with sulfate ions and its impact on the ettringite crystallization pressure*. Cement and Concrete Research. 69, 37-49.
- LAUTH, G. J. & KOWALCZYK, J. (2015):** *Thermodynamik - Eine Einführung*. Berlin, Springer Spektrum.
- L'HOPITAL E., LOTHENBACH B., KULIK D.A. & SCRIVENER K. (2016):** *Influence of calcium to silica ratio on aluminium uptake in calcium silicate hydrate*. Cement and Concrete Research. 85, 111-121
- LI, H., SHEN, X.-Z., SISK, B. & ORNDORFF, W. (1997):** *Studies of fly ash using thermal analysis techniques*. Journal of Thermal Analysis. 49, 943.
- LIU, S., WANG, L., GAO, Y., YU, B., & BAI, Y. (2014):** *Comparing study on hydration properties of various cementitious systems*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 118, 1483-1492.
- LOCHER, F. W. (2000):** *Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. Düsseldorf, Verlag Bau und Technik.
- LORENZ, W. & GWOSDZ, W. (2000):** *Bewertungskriterien für Industriemineralien, Steine und Erden. Teil 4: Vulkanische Gesteine und Leichtzuschläge*. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und den Staatlichen Geologischen Diensten in der Bundesrepublik Deutschland, Stuttgart: Schweizerbart Verlag
- LORENZ, W. & GWOSDZ, W. (2003):** *Handbuch zur geologisch-technischen Bewertung von mineralischen Baurohstoffen*. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und den Staatlichen Geologischen Diensten in der Bundesrepublik Deutschland, Stuttgart: Schweizerbart Verlag

LOTHENBACH, B., & WINNEFELD, F. (2006): *Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement*. Cement and Concrete Research. 36, 209.

LOTHENBACH, B., WINNEFELD, F., ALDER, C. & WIELAND, E. (2007): *Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes*. Cement and Concrete Research. 37, 483-491.

LOTHENBACH, B. (2010): *Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems*. Materials and Structures. 43, 1413-1433.

LOTHENBACH, B. (2018): Anwendung der Excel Tabelle mit dem simplifizierten thermodynamischen Modell. Besprochen persönlich per E-Mail: die Anwendung des Modells für w/z-Werte unter 0,50.

MAEKAWA, K., ISHIDA, T. & KISHI, T. (2009): *Multi-scale modeling of structural concrete*. London, Taylor & Francis.

MALLON, T. (2005): *Bauchemie*. Würzburg, Vogel Buchverlag.

MAKAR, J. M. & SATO, T. (2013): *The effect of drying method on ordinary Portland cement surfaces during the early stages of hydration*. Materials and Structures. 46, 1-12

MARBUN, B. (2006): *Kinetik der Hydratation von CaO und MgO*. Dissertation der Technischen Universität Clausthal; online abrufbar unter: <http://d-nb.info/979684390/34>

MASSA, W. (2015): *Kristallstrukturbestimmung*. Kristallstrukturbestimmung. Wiesbaden, Springer Spektrum.

MATSCHKE, T., LOTHENBACH, B., & GLASSER, F. P. (2007): *Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaSO₄-CaCO₃-H₂O*. Cement and Concrete Research. 37, 1379-1410.

MAZANEC, O., LOWKE, D., GEHLEN, C. (2011): *Fließmitteladsorption und deren Auswirkung auf die Misch- und Verarbeitungszeit ultrahochfester Betone*. Wissenschaftlicher Kurzbericht Nr. 30, Centrum Baustoffe und Materialprüfung, München

MEHTA, P. K., & MONTEIRO, P. J. M. (2006): *Concrete: microstructure, properties, and materials*. New York, McGraw-Hill.

MEINHARD, K., & LACKNER, R. (2008): *Multi-phase hydration model for prediction of hydration-heat release of blended cements*. Cement and Concrete Research. 38, 794-802.

MERTENS, G., SNELLINGS, R., VAN BALEN, K., BICER-SIMSIR, B., VERLOOY, P., & ELSEN, J. (2009): *Pozzolanic reactions of common natural*

zeolites with lime and parameters affecting their reactivity. *Cement and Concrete Research*. 39, 233-240.

MEYER, W. (2013): *Geologie der Eifel*. Stuttgart, Schweizerbart Verlag.

MIKHAILENKO, P., CASSAGNABÈRE, F., EMAM, A., & LACHEMI, M. (2018): *Influence of physico-chemical characteristics on the carbonation of cement paste at high replacement rates of metakaolin*. *Construction and Building Materials*. 158, 164-172.

MURAT, M. (1983): Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. *Cement and Concrete Research*. 13, 511-518.

MYERS, R. J., L'HÔPITAL, E., PROVIS, J. L. & LOTHENBACH, B. (2015): *Effect of temperature and aluminium on calcium (alumino)silicate hydrate chemistry under equilibrium conditions*. *Cement and Concrete Research*. 68, 83-93.

NEVILLE, A. M. (2012): *Properties of concrete*. Harlow [etc.], Pearson Education.

NEROTH, G., VOLLENSCHAAR, D. (2011): *Wendehorst Baustoffkunde: Grundlagen - Baustoffe - Oberflächenschutz ; mit 363 Tabellen*. Wiesbaden, Vieweg + Teubner Verlag

NOTHNAGEL, R. (2007): *Hydratations- und Strukturmodell für Zementstein*. Dissertation TU Braunschweig, Digitale Bibliothek Braunschweig.

ÖZBAY, E., ERDEMİR, M., & DURMUŞ, H. İ. (2016): *Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties - A review*. *Construction & Building Materials*. 105, 423-434

PAL, S. C., MUKHERJEE, A., & PATHAK, S. R. (2003): *Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete*. *Cement and Concrete Research*. 33, 1481-1486.

PANE, I., & HANSEN, W. (2005): *Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis*. *Cement and Concrete Research*. 35, 1155.

PARROTT, L. J., & KILLOH, D. C. (1984): *Prediction of cement hydration to be presented at The British Ceramic Society meeting "Chemistry and Chemically-Related Properties of Cement"*, Imperial College, London, 12 - 13 April 1984. Wexham Springs, Slough, Cement and Concrete Assoc.

PIETERSEN, H. (1993): *Reactivity of Fly Ash and Slag in Cement: Reactiviteit van poederkooivliegas en slak in cement*. Thesis / Dissertation TU Delft; abrufbar unter: <http://resolver.tudelft.nl/uuid:746fdcfb-5473-48b0-a511-612772c5284c>.

POWERS, T. C. (1948): *Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste*. Chicago, [Portland Cement Association, Research Laboratories]. Online abrufbar unter: <http://books.google.com/books?id=Pc1YAAAAYAAJ>.

PUNTKE, W. (2002): *Wasseranspruch von feinen Kornhaufwerken*. BETON - Düsseldorf. Ausgabe 52, 242-249.

QUARCIONI, V. A., CHOTOLI, F. F., COELHO, A. C. V. & CINCOTTO, M. A. (2015): *Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials*. Revista IBRACON De Estruturas E Materiais. 8, 1-7.

RAMACHANDRAN, V. S., PAROLI, R. M., BEAUDOIN, J. J., & DELGADO, A. H. (2002): *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*. Norwich, New York : Noyes Publications, William Andrew Publishing; abrufbar unter <http://nparc.cisti-icist.nrc-cnrc.gc.ca/npsi/ctrl?action=shwart&index=an&req=20326431&lang=en>.

RESCHKE, T. (2001): *Der Einfluss der Granulometrie der Feinstoffe auf die Gefügeentwicklung und die Festigkeit von Beton*. Düsseldorf, Verlag Bau + Technik

RODRIGUEZ TAJUELO, E., GARBEV, K., MERZ, D., BLACK, L., & RICHARDSON, I. G. (2017): *Thermal stability of CSH phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-S-H(I) models to synthetic CSH*. Cement and Concrete Research. 93, 45-56.

RÖHLING, S. (2009): *Zwangsspannungen infolge Hydratationswärme*. Düsseldorf, Verlag Bau + Technik.

ROOSZ, C., VIEILLARD, P., BLANC, P., GABOREAU, S., GAILHANOU, H., BRAITHWAITE, D., MONTOUILLOUT, V., DENOYEL, R., HENOCQ, P., & MADÉ, B. (2018): *Thermodynamic properties of CSH, C-A-S-H and M-S-H phases: Results from direct measurements and predictive modelling*. Applied Geochemistry.

SCHERER, G. W. (1990): *Theory of Drying*. Journal of the American Ceramic Society. 73, 3-14.

SCHMIDT, W. (2014): *Design concepts for the robustness improvement of self-compacting concrete: effects of admixtures and mixture components on the rheology and early hydration at varying temperatures*. Dissertation, Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven; abrufbar unter: <https://pure.tue.nl/ws/files/3924480/771936.pdf>.

SCHNEIDER, C. (2009): *Zur Konstitution von Hüttensand, seiner quantitativen Bestimmung und seinem Festigkeitsbeitrag im Zement.* Düsseldorf, Verlag Bau und Technik.

SCHOLZ, W., HIESE, W., MÖHRING, R. et al. (2011): *Baustoffkenntnis.* Werner Verlag

SCHULZE, S. E. (2014): *Zur Reaktivität von Steinkohlenflugaschen und ihrer Rolle bei der Hydratation flugaschehaltiger Zemente.* Düsseldorf, Verlag Bau und Technik.

SCRIVENER, K., SNELLINGS, R., LOTHENBACH, B. (2016): *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials.* Boca Raton, CRC Press Taylor & Francis Group

SIDDIQUE, R. (2008): *Waste materials and by-products in concrete.* Berlin, Springer Verlag

SNELLINGS, R., SALZE, A., & SCRIVENER, K. (2014): *Use of X-ray diffraction to quantify amorphous supplementary cementitious materials in anhydrous and hydrated blended cements.* Cement and Concrete Research. 64, 89-98

SNOECK, D., VELASCO, L., MIGNON, A., VAN VLIERBERGHE, S., DUBRUEL, P., LODEWYCKX, P. & DE BELIE, N. (2014): *The influence of different drying techniques on the water sorption properties of cement-based materials.* Cement and Concrete Research. 64, 54-62.

SPLITTGERBER, F. (2012): *Identifizierung der Zementart in Zementsteinen und die Übertragbarkeit auf Mörtel und Betone.* Weimar, Bauhaus-Universität

STARK, J. & WICHT, B. (2000): *Zement und Kalk: der Baustoff als Werkstoff ; mit 90 Tabellen.* Basel, Birkhäuser Verlag.

STARK, J., & WICHT, B. (2013): *Dauerhaftigkeit von Beton: der Baustoff als Werkstoff.* Dauerhaftigkeit Von Beton. Berlin, Springer Berlin.

STEENBERG, M., HERFORT, D., POULSEN, S., SKIBSTED, J., DAMTOFT, J., INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (13TH : 2011 : MADRID, S., PALOMA, A., ZARAGOZA, A., & AGUI, J. (2011): *Composite cement based on portland cement clinkers, limestone and calcined clay.* Cementing a Sustainable Future : XIII ICCI International Congress on the Chemistry of Cement : Madrid. 216.

STEPHAN, D. (2011): *Nanomaterialien im Bauwesen: Stand der Technik, Herstellung, Anwendung und Zukunftsperspektiven.* Kassel University Press. Online abrufbar: <http://public.ebib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=3319869>.

SUJJAVANICH S., SUWANVITAYA P., CHAYSUWAN D. & HENESS G. (2017): *Synergistic effect of metakaolin and fly ash on properties of concrete.* Construction and Building Materials. 155, 830-837.

TÄNZER, R., BUCHWALD, A., & STEPHAN, D. (2015): *Effect of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag.* Materials and Structures. 48, 629-641.

TAYLOR, H. F. W. (2010): *Cement chemistry.* London, Thomas Telford Publishing.

TAYLOR, H. F. W. & TURNER, A. (1987): *Reactions of tricalcium silicate paste with organic liquids.* Cement and Concrete Research. 17, 613-623.

TEICHMANN, T. (2008): *Einfluss der Granulometrie und des Wassergehaltes auf die Festigkeit und Gefügedichtigkeit von Zementstein = Influence of the granulometrie and the water content on the strength and density of cement stone.* Kassel, Kassel Univ. Press.

THOMAS, J.J., JENNINGS, H.M., & CHEN, J. (2009): *Influence of Nucleation Seeding on the Hydration Mechanisms of Tricalcium Silicate and Cement.* Journal of Physical Chemistry C. 113, 4327-4334.

THOMAS J.J., ALLEN A.J., & JENNINGS H.M. (2012): *Density and water content of nanoscale solid CSH formed in alkali-activated slag (AAS) paste and implications for chemical shrinkage.* Cement and Concrete Research. 42, 377-383.

THOMAS, M. D. A. (1989): *The suitability of solvent exchange techniques for studying the pore structure of hardened cement paste.* Advances in Cement Research. 2, 29-34

TIGGES, V. E. (2010): *Die Hydratation von Hüttensanden und Möglichkeiten ihrer Beeinflussung zur Optimierung von Hochofenzementeigenschaften.* Düsseldorf, Verl. Bau + Technik.

UEKI, Y. (2014): *History and Utilization of Portland Blast Furnace Slag Cement.* Shinnittetsu Sumikin Giho. 110-114.

UKRAINCZYK, N., KOENDERS, E. A. B., VAN BREUGEL, K., (2012): *Multicomponent Modeling of Portland Cement Hydration Reactions, RILEM Proceedings pro083: Microstructural-Related Durability of Cementitious Composites.* 2nd International Conference on Microstructural-Related Durability of Cementitious Composites, Amsterdam, The Netherlands, Apr. 11-13, G. Ye, K. van Breugel, W. Sun, and C. Miao, eds., RILEM Publications SARL, Bagneux, pp. 228-235.

- UKRAINCZYK, N. & KOENDERS, E.A.B. (2014):** *Representative elementary volumes for 3D modeling of mass transport in cementitious materials*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 22.
- VDZ VEREIN DEUTSCHER ZEMENTWERKE E.V., & VERLAG BAU + TECHNIK GMBH. (2016):** *Betontechnische Berichte 2013-2015*.
- VEREIN DEUTSCHER ZEMENTWERKE (1963):** *Zement-Taschenbuch*. Düsseldorf, Verlag Bau + Technik.
- VILLAIN, G., THIERY, M. & PLATRET, G. (2007):** *Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry*. Cement and Concrete Research. 37, 1182-1192.
- VILLAGRÁN-ZACCARDI, Y. A., EGÜEZ-ALAVA, H., DE BUYSSER, K., GRUYAERT, E., & DE BELIE, N. (2017):** *Calibrated quantitative thermogravimetric analysis for the determination of portlandite and calcite content in hydrated cementitious systems*. Materials and Structures. 50, 1-10.
- VOGT, O., UKRAINCZYK, N. & KOENDERS, E. (2017):** *Geopolymere als Spezialbaustoff*. Nachrichten aus der Chemie. 65, 1198-1202.
- WANG, X.-Y., & LEE, H.-S. (2010):** *Modeling the hydration of concrete incorporating fly ash or slag*. Cement and Concrete Research. 40, 984-996.
- WEISE, K. (2016):** *Die Reaktivität von Hüttensand als Betonzusatzstoff*. Abschlussarbeit Technische Universität Darmstadt
- WEISE, K. (2018):** *Die Reaktivität von Hüttensand als Betonzusatzstoff: eine thermogravimetrische Systemstudie*. Online abrufbar unter: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=1658720>.
- WESCHE, K., HANNAWALD, J., HOHBERG, I., LITTMANN, K., MENG, B., MIKOS, E., RANKERS, R., RIECKEN, B., & WEBER, J. W. (2014):** *Baustoffe für tragende Bauteile Band 1: Grundlagen. Baustoffkenngrößen, Mess- und Prüftechnik, Statistik und Qualitätssicherung*. Wiesbaden, Vieweg & Teubner.
- WESTPHAL, T. (2007):** *Quantitative Rietveld-Analyse von amorphen Materialien am Beispiel von Hochofenschlacken und Flugaschen*. Halle-Wittenberg (Saale), Martin-Luther-Universität, Dissertation, 2007. Online abrufbar unter: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:gbv:3-000011215>.
- WIDMANN, G., & RIESEN, R. (1990):** *Thermoanalyse: Anwendungen, Begriffe, Methoden*. Heidelberg, Hüthig Buch Verlag.
- ZENG Q., LI K., FEN-CHONG T. & DANGLA P. (2013):** *Water Removal by Freeze-Drying of Hardened Cement Paste*. Drying Technology. 31, 67-71.

ZHANG, J. & SCHERER, G. W. (2011): *Comparison of methods for arresting hydration of cement.* Cement and Concrete Research. 41, 1024-1036.

ZHANG, L., & GLASSER, F. P. (2000): *Critical examination of drying damage to cement pastes.* Advances in Cement Research. 12, 79-88.

ZHANG, Q. (2013): *Microstructure and deterioration mechanisms of Portland cement paste at elevated temperature.* Delft, VSSD.

ZHANG, Y., & KONG, X. (2015): *Correlations of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes.* Cement and Concrete Research. 69, 1-9.